

5783  
6. FOLGE, 1956. BAND 19, HEFT 3-5

UNIVERSITY  
OF MICHIGAN

FEB 15 1957

PHYSICS  
LIBRARY

Physik  
QC  
1  
A613  
v. 19  
no. 3-5

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren  
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,  
G. und E. Wiedemann, P. Drude,  
W. Wien, M. Planck, E. Grüneisen

Der ganzen Reihe 454. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND,  
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,  
R. SEELIGER, W. WEIZEL

Herausgegeben von

H. KOPFERMANN  
Heidelberg

F. MÖGLICH  
Berlin



JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionschluß am 20. Dezember 1956

# Inhalt

W. Macke, Dresden: Zur Absättigung der Kernkräfte. Mit 3 Abbildungen .....	99
F. Kaschluhn, Dresden: Zur spezifischen Wärme der Metallelektronen .....	94
S. Kästner, Berlin-Adlershof: Das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit eines Schichtsystems visko-elastischer Medien bei Einfall einer ebenen Schallwelle unter beliebigem Winkel. II. Mit 2 Abbildungen .....	102
W. Brauer und W. Klose, Berlin: Zur Theorie des Oberflächeneffekts der Sekundäremission. Mit 3 Abbildungen .....	118
F. Eckart, Berlin-Adlershof und Berlin-Buch: Verhalten des Dunkelstromes von unfokussierten Sekundärelektronen-Vervielfachern mit Cs <sub>3</sub> Sb-Photokathoden. Mit 10 Abbildungen .....	133
P. S. Pütter, Köln: Zur Statistik der Systeme gleicher Teilchen. Die exakten dynamischen Grundgleichungen der klassischen Statistik .....	145
H. Wagenbreth, Berlin: Zum Benedicks-Effekt an Quecksilber. Mit 1 Abbildung	166
J. Teltow, Berlin-Adlershof: Zum elastischen Störstellenmodell. Mit 2 Abbildungen .....	169
A. Scholz, Berlin: Photochemische Erscheinungen in sensibilisierten AgCl-Kristallen für den Temperaturbereich von -185° C bis +20° C. Mit 18 Abbildungen .....	175
C. Volke, Berlin-Adlershof: Photochemie in sensibilisierten Silberhalogenidkristallen. Mit 22 Abbildungen .....	203
G. Vogler, Jena: Untersuchungen über den inneren Entmagnetisierungsfaktor. Mit 2 Abbildungen .....	229
Y. P. Varshni, Allahabad (India): Thomas-Fermi Model for Diatomic Hydrides. With 1 Figure .....	233
S. Parthasarathy and S. S. Mathur, New Delhi (India): Ultrasonic Absorption by Steady Thermal Method. With 1 Figure .....	242
P. S. Pütter, Köln: Anwendung der dynamischen Grundgleichungen der klassischen Statistik .....	247

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Prof. Dr. F. Möglich, (1) Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70, oder an Herrn Prof. Dr. H. Kopfermann, Heidelberg, Albert-Ueberle-Straße 7, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die Zeichnungen sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den Zitate wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Die Zeitschrift erscheint in Bänden mit 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden. Die Lieferung erfolgt durch den Sortimentsbuchhandel, in Ausnahmefällen unmittelbar vom Verlag. Der Bezugspreis beträgt je Band 34,— (U. S. \$ 8.16) zuzügl. Postgebühren.

Die Lieferung erfolgt bis zur Abbestellung, die nur für das Ende eines Bandes ausgesprochen werden kann.



## Zur Absättigung der Kernkräfte

Von Wilhelm Macke

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es werden die möglichen Eigenschaften von Kernkräften diskutiert, die zur Absättigung im Atomkern führen. Dabei stellt sich heraus, daß die abstoßenden Potentialkerne (hard core) nicht für die Absättigung verantwortlich gemacht werden können, daß also die Absättigung nur durch gewisse Eigenschaften von Vielkörperkräften hervorgerufen werden kann.

### 1. Einleitung

Im Rahmen der phänomenologischen Theorie der Kernkräfte ist eins der wichtigsten Probleme das der Absättigung der Kernkräfte, worunter bekanntlich die Tatsache verstanden wird, daß im Atomkern Bindungsenergie und Volumen der Nukleonenzahl proportional sind. Diese Tatsache muß in speziellen Eigenschaften der Kernkräfte ihre Ursache haben. In Frage kommen lediglich drei Möglichkeiten, nämlich der Austauschcharakter der Kernkräfte, das Vorhandensein eines abstoßenden Potentialkerns (hard core) und eine durch das Wirken von Vielkörperkräften hervorgerufene Abstoßung.

Was den Austauschcharakter der Kernkräfte angeht, so kann dieser nicht für die Absättigung verantwortlich gemacht werden, weil die quantitative Durchführung von entsprechenden Rechnungen zu Widersprüchen führt. Zur Absättigung nämlich wäre es erforderlich, daß der Anteil der Wignerkräfte höchstens ein Viertel der Majorana-Kräfte ausmacht<sup>1) 2)</sup>. Aus Streuexperimenten bei mittlerer und höherer Energie<sup>3)</sup> geht jedoch hervor, daß beide Kraftanteile praktisch gleich groß sein müssen.

Bei verschiedenen Untersuchungen der letzten Jahre, insbesondere bei der hochenergetischen Streuung zwischen Nukleonen, wurde sehr wahrscheinlich gemacht<sup>4)</sup>, daß die Kräfte zwischen zwei Nukleonen bei Abständen, die kleiner als ein gewisser Radius  $r_a$  sind, einen Abstoßungscharakter annehmen. Die Nukleonen verhalten sich also in derart geringen Abständen wie harte Kugeln, und es tauchte in den letzten Jahren immer wieder die Vermutung auf, daß diese „abstoßenden Potentialkerne“ verantwortlich sein könnten für die Absättigung der Kernkräfte, obwohl der der Absättigung entsprechende

<sup>1)</sup> E. Feenberg, *Physic. Rev.* **42**, 667 (1937); N. Kemmer, *Nature* **140**, 192 (1937); G. Breit u. E. P. Wigner, *Physic. Rev.* **53**, 998 (1938).

<sup>2)</sup> J. M. Blatt, V. F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics* S. 140 u. f.

<sup>3)</sup> E. L. Kelly, C. Leith, E. Segre u. C. Wiegand, *Physic. Rev.* **79**, 96 (1950).

<sup>4)</sup> R. Jastrow, *Physic. Rev.* **81**, 165 (1951).

Radius  $r_s \approx 1,4 \cdot 10^{-13}$  cm (auf  $A = 1$  bezogen) wesentlich größer als der Abstoßungsradius  $r_a = 0,35 \cdot 10^{-13}$  cm ist. Es soll hier gezeigt werden, daß eine Zweiteilchenwechselwirkung mit abstoßendem Kern nicht zu der gewünschten Absättigung führt, so daß als Ursache zu letzterer lediglich das Vorhandensein von Vielkörperkräften angenommen werden muß.

## 2. Der abstoßende Potentialkern

Eine Energieabschätzung unter vereinfachten Annahmen soll nunmehr die Frage untersuchen, ob der abstoßende Potentialkern für die Absättigung der Kernkräfte verantwortlich gemacht werden kann. Es werden Zweiteilchenwechselwirkungskräfte angenommen. Der Einfachheit halber werden Austauschkräfte, deren Einfluß auf die Absättigung bereits in der Einleitung erwähnt wurde, vernachlässigt.

Die Bindungsenergie  $E$  eines aus vielen Nukleonen bestehenden Systems ist stets kleiner als die Energie  $E$ , welche man berechnet bei Näherungsannahmen über die Wellenfunktion  $\Psi$  des Systems:

$$E \leq \bar{E}. \quad (1)$$

Für die Wellenfunktion  $\Psi$  wird eine Determinante über Teilchenfunktionen angesetzt. Es wird also in der Näherung der gegenseitigen statistischen Unabhängigkeit der Nukleonen (Hartree-Fock) gerechnet. Der zu berechnende Energiewert  $\bar{E}$  läßt sich dann in der Form

$$E = \overline{E_{\text{kin}}} + \overline{E_{\text{pot}}} = A \frac{\overline{p^2}}{2m} + \left(\frac{A}{2}\right) \overline{V_{12}} \quad (2)$$

darstellen. Nimmt man wieder näherungsweise freie Beweglichkeit der Nukleonen im Kern an, setzt also für die Teilchenfunktionen ebene Wellen ein, so füllen die verschiedenen Impulszustände eine Fermikugel auf und der Mittelwert von  $p^2$  in (2) wird

$$\overline{p^2} = \frac{3}{5} P^2 \sim \left(\frac{A}{v}\right)^{\frac{2}{3}} = c^{\frac{2}{3}}. \quad (3)$$

Hier bedeutet  $P$  den Maximalimpuls der Fermikugel, der bekanntlich zu  $c^{\frac{1}{3}}$  proportional ist. Der Faktor  $\frac{3}{5}$  entsteht durch die Mittelung über die Kugel.  $v$  bedeutet das dem einzelnen Nukleon effektiv zur Verfügung stehende Volumen.  $\overline{V_{12}}$  ist die mittlere Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Nukleonen.

Für das Wechselwirkungspotential  $V_{12}$  wird der in Abb. 1 wiedergegebene schematische Ansatz gemacht, durch den das Potential in einen abstoßenden Teil  $r \leq r_a$  und einen Anziehungsbereich  $r_a \leq r \leq r_b$  zerfällt. Die Volumina  $v_a$  und  $v_b$  des Abstoßungs- und des Anziehungsbereiches sind dann

$$v_a = \frac{4\pi}{3} r_a^3 \quad v_b = \frac{4\pi}{3} (r_b^3 - r_a^3), \quad (4)$$

und die mittlere Wechselwirkungsenergie ist nach Streichung der Austauschenergie

$$\overline{V_{12}} = -V_b w$$

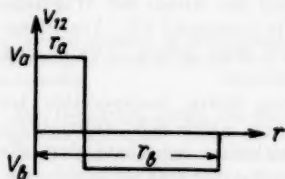


Abb. 1. Das betrachtete Wechselwirkungspotential

mit  $w$  als der Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Abstand der betrachteten Nukleonen  $r$  sich gerade im Anziehungsbereich von Abb. 1 befindet. Es wird zur Einfachheit angenommen, daß das Abstoßungspotential  $V_a$  in Abb. 1 so groß sei, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für  $w r < r_a$  verschwindet. Unter dieser Voraussetzung gilt (5).

Das dem einzelnen Nukleon zur Verfügung stehende Volumen  $v$  ist wegen der abstoßenden Kerne kleiner als das Gesamtvolumen  $v_{\text{ges}}$ . Abb. 2 zeigt die Situation von einem einzelnen Nukleon aus betrachtet. Schraffiert in Abb. 2 sind die Abstoßungsbereiche, die das Nukleon voraussetzungsgemäß nicht erreichen kann. Die schalenförmigen Anziehungsbereiche sind durch entsprechende Kreise angedeutet. Das dem in Abb. 2 betrachteten Nukleon zur Verfügung stehende Volumen  $v$  ist somit

$$v = v_{\text{ges}} - A v_a. \quad (6)$$

Dieser Wert für  $v$  ist auch oben in (3) einzusetzen. Die in (3) definierte Größe  $\rho$  ist also nicht mit der Nukleondichte identisch, sondern wird hier mehr formal als „reduzierte Dichte“ eingeführt.

Das dem einzelnen Teilchen zur Verfügung stehende Volumen  $v$  weist also nach Abb. 2 eine recht komplizierte Gestalt auf, so daß das Vorhandensein ebener Wellen in diesem Volumen recht fraglich erscheinen mag. Die wirkliche Teilchenfunktion unterscheidet sich von der ebenen Welle dadurch, daß an sämtlichen Rändern dieses Volumens die entsprechenden Reflexionen zu berücksichtigen wären. Derartige Zustände unterscheiden sich wesentlich in ihren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von ebenen Wellen. Die Lage ihrer Energietermine ist ebenfalls anders. Im statistischen Mittel über viele besetzte Energiezustände jedoch erhält man die gleichen Ergebnisse, wie bereits der einfachste Vergleich zwischen fortschreitenden und stehenden Wellen im eindimensionalen Falle zeigt. Die Korrektur dieses Fehlers dürfte also beim Vorhandensein vieler Nukleonen zu vernachlässigen sein.

Abb. 2 zeigt außerdem, welcher Wert für die in (5) auftretende Wahrscheinlichkeit  $w$  für den Aufenthalt dieses Teilchens in einem Näherungsbereich einzusetzen ist. Es ist nämlich

$$w = \frac{v_b}{v}, \quad (7)$$

wobei aber stets zu berücksichtigen ist, daß

$$w \leq 1 \quad (8)$$

bleiben muß.

Die bisherigen Überlegungen reichen aus zu einer quantitativen Abschätzung der mittleren Energie in (2). Es wird nämlich

$$\bar{E} = \begin{cases} A [x \varrho^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} V_b v_b \varrho] \\ A [x \varrho^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} V_b A] \end{cases} \quad \text{für } w \leq 1 \quad (9)$$

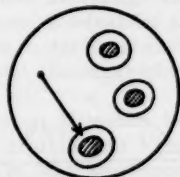


Abb. 2. Illustration für  $v$ , das dem einzelnen Nukleon zur Verfügung stehende Volumen

mit  $\kappa$  als der zusammen mit der Fermikugel üblich auftretenden Konstanten. Die reduzierte Dichte  $\rho$  in (9) kann als Variationsparameter der Wellenfunktion angesehen werden. Über  $\rho$  ist so zu verfügen, daß  $E$  in (9) ein Minimum wird. Die Abhängigkeit von  $E_{\text{kin}}$ ,  $E_{\text{pot}}$  und von  $E$  ist in Abb. 3 schematisch wiedergegeben. Die Energie weist offenbar ein Minimum auf bei  $\rho = A/v_b$ , also bei

$$v = v_b. \quad (10)$$

In Wirklichkeit wird  $v$  aus rein geometrischen Gründen ein wenig größer, jedoch niemals gleich  $A v_b$  werden.

### 3. Ergebnisse

Für das Gesamtvolumen  $v_{\text{ges}}$  gilt also im Gleichgewichtszustand des Kerns nach (6) und (10)

$$v_{\text{ges}} = v_b + A v_a. \quad (11)$$

Das Gesamtvolumen des Kerns ist also gleich der Summe der abstoßenden Bereiche  $v_a$  aller Nukleonen und des Volumens eines einzigen Anziehungsbereiches. Daß die Energie in Abb. 3 ein scharfes Minimum aufweist, liegt hauptsächlich an den schematischen Annahmen von Abb. 1 über das Potential und weiter an den der Abb. 2 entsprechenden vereinfachten Annahmen über die Teilchenfunktionen, ist im übrigen aber ohne prinzipielle Bedeutung. Ohne abstoßenden Potentialkern, also bei  $v_a = 0$ , erhielte man wie früher das Ergebnis  $v_{\text{ges}} = v_b$ , also den Kollaps des Kerns. Das Gesamtvolumen der verschiedensten Kerne wäre unabhängig von der Nukleonenzahl  $A$  größenordnungsmäßig gleich dem Bereich einer einzigen Kernkraftreichweite.

Beim Vorhandensein abstoßender Potentialkerne  $v_a \neq 0$  erhält man zwar nach (11) ein Wachstum des Volumens mit der Nukleonenzahl  $A$ , aber doch nicht in der gewünschten Weise. Das Gesamtvolumen nach (11) fügt lediglich zu  $v_b$  noch die Summe aller Potentialkerne hinzu.  $v_{\text{ges}}$  wird jedoch viel zu klein. Man erhält ein etwa 40fach zu kleines Kernvolumen. Außerdem erhält man für die Bindungsenergie  $E$ -Werte, die sehr viel negativer als die experimentell bekannten Bindungsenergien schwerer Kerne werden. Da nach (1) aber  $E$  immer größer sein müßte als die exakt berechnete Energie  $E$ , liegt hierin ein schwerer Widerspruch. Die abstoßenden Potentialkerne können also nicht Ursache der experimentell beobachteten Absättigung der Kernkräfte sein.

Schließlich sei noch auf folgendes Argument hingewiesen. Selbst wenn Gl. (11) zu quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment führen würde, so würde der Gleichgewichtszustand des Kerns eine Situation darstellen, in der alle Nukleonen wie undurchdringliche Kugeln zu einer großen Traube zusammengefügt sind. Das einzelne Nukleon besitzt in einem solchen Zustand keine größere Bewegungsmöglichkeit mehr und ist allenfalls in der Lage, Nullpunktschwingungen um seine durch die Nachbarn vorgeschriebene

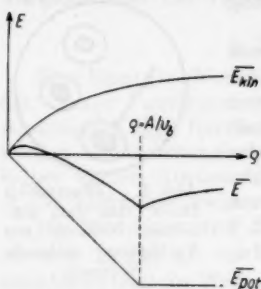


Abb. 3. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Energie  $E$  und ihrer Bestandteile  $E_{\text{kin}}$  und  $E_{\text{pot}}$  von der reduzierten Dichte  $\rho$ .

Ruhelage auszuführen. Völlig unverständlich wäre das Auftreten der bekannten magischen Zahlen, insbesondere der größeren unter ihnen, wie 82 und 126, die auf das Vorhandensein abgeschlossener Schalen im Kern hindeuten. Das Vorhandensein solcher magischer Zahlen hat unbedingt zur Voraussetzung, daß die beteiligten 82 oder 126 Nukleonen miteinander in einem unmittelbaren Kontakt stehen müssen, daß sie also in der Lage sind, sich gegenseitig „zu zählen“. Der durch (11) beschriebene Gleichgewichtszustand des Kerns aber läßt eine solche Möglichkeit nicht zu.

Unter den drei eingangs erwähnten prinzipiell möglichen Ursachen besitzt also nur noch die letzte reale Bedeutung, also der Einfluß von Vielkörperkräften, der die Absättigung bewirken muß. Will man also Rechnungen über die Bindungsenergien von Kernen anstellen, so ist es unerlässlich, das Vorhandensein von Vielkörperkräften zumindest in pauschaler Form, wie das etwa in einem früher diskutierten Ansatz vom Verfasser vorgeschlagen wurde<sup>5)</sup>, zu berücksichtigen.

<sup>5)</sup> W. Macke, Symposium on New Research Techn. in Phys., Rio de Janeiro 1954.

Dresden, Institut für allgemeine Kerntechnik der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1956.

# Zur spezifischen Wärme der Metallelektronen

Von F. Kaschluhn

## Inhaltsübersicht

Die spezifische Wärme der Elektronen normalleitender Metalle unter Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung wird nach einem neuen Verfahren für den Fall tiefer Temperaturen berechnet. Als Wechselwirkung wird die Fröhlich'sche Wechselwirkung und die Bohm-Pines-Wechselwirkung zugrunde gelegt. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Verfahren verglichen. Die explizit für Na durchgeführten Rechnungen ergeben Abweichungen der spezifischen Wärme vom Sommerfeldschen Wert freier Elektronen, wie sie in letzter Zeit beobachtet worden sind.

## 1. Einleitung

Bekanntlich stößt die quantenstatistische Behandlung von Systemen wechselwirkender Teilchen auf erhebliche mathematische Schwierigkeiten. Im einzelnen werden daher bei Berechnungen des Einflusses der Wechselwirkung auf die thermodynamischen Eigenschaften solcher Systeme bestimmte Näherungsverfahren herangezogen. So sind im Falle der Metallelektronen, deren spezifische Wärme unter Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung in den letzten Jahren wiederholt berechnet worden ist, folgende Näherungsverfahren vorgeschlagen worden:

a) Die Methode von Bardeen<sup>1)</sup>2), bei der statistische Korrelationen, die durch die Wechselwirkung hervorgerufen werden, von vornherein vernachlässigt werden. So ist im Energieausdruck  $E = \sum_i \epsilon_i \langle n_i \rangle + \sum_{ij} W_{ij} \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$ , wo  $\langle n_i \rangle$  die mittlere Besetzungszahl ist, der Mittelwert  $\langle n_i n_j \rangle$  durch das Produkt  $\langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$  ersetzt worden, während von der Entropie angenommen wird, daß sie sich durch die mittleren Besetzungszahlen wie im wechselwirkungsfreien Fall darstellen läßt. Es ist zu erwarten, daß diese Vernachlässigungen im allgemeinen von gleicher Größenordnung sein werden wie die zu berechnenden Wechselwirkungseffekte. Auch ist es schwierig, dieses Verfahren auf den Fall zu verallgemeinern, wo der Einfluß der Wechselwirkung auf das die Wechselwirkung zwischen den Fermionen vermittelnde Bose-Einstein-Feld berücksichtigt wird. Setzt man die Entropie in der Form  $S = S_{FD} + S_{BE}$  an, wo  $S_{FD}$  und  $S_{BE}$  die Entropien des Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Gases sind (die dann durch die mittleren Besetzungszahlen wie im wechselwirkungsfreien Fall darzustellen wären), so fehlt offensichtlich

<sup>1)</sup> J. Bardeen, Physic. Rev. **50**, 1098 (1936).

<sup>2)</sup> Siehe auch H. Koppe, Z. Naturforschg. **6a**, 517 (1951).



ein Glied, das dem Wechselwirkungsanteil entspricht, für das zusätzliche Annahmen gemacht werden müßten.

b) Die Hartree-Fock-Methode, die auf den Fall wechselwirkender Fermionen oder Bosonen anwendbar ist. Sie geht auf Husimi<sup>3)</sup> zurück und ist von Mac Donald und Richardson<sup>4)</sup> erneut aufgegriffen worden. Hierbei handelt es sich um ein approximatives Variationsverfahren, das ebenfalls dem Prinzip der Maximalisierung der Entropie entspricht. Es ist aber allgemeiner als die Methode von Bardeen, da es zusätzlich noch gewisse auf Temperaturen  $T > 0$  verallgemeinerte Hartree-Fock-Gleichungen liefert, aus denen im allgemeinen temperaturabhängige Zustandsfunktionen folgen werden. Es läßt sich zeigen<sup>5)</sup>, daß dieses Verfahren dann thermodynamisch inkonsistent ist, da es bei temperaturabhängigen Zustandsfunktionen mit den Hauptsätzen der Thermodynamik im allgemeinen nicht verträglich ist. Der tiefere Grund ist der, daß der Gibbsschen Methode der kanonischen Gesamtheiten temperaturabhängige Energiewerte und Zustandsfunktionen fremd sind.

c) Die störungstheoretische Methode. Bei diesem Verfahren werden die Methoden der modernen Störungstheorie für schwache Kopplung direkt auf den Exponentialoperator  $\exp(-\beta H)$ <sup>6)</sup> angewandt, der den operativen Anteil der Dichtematrix für die kanonische bzw. große kanonische Gesamtheit ausmacht. Der Hamilton-Operator setzt sich hierbei additiv aus dem Anteil  $H_0$  des ungestörten Systems und der Wechselwirkung  $H_i$  (die auch eine Wechselwirkung zwischen quantisierten Feldern sein kann) zusammen. Gemäß der Additionstheoreme für Exponentialoperatoren gilt die Zerlegung ( $\beta = 1/kT$ )

$$\exp\{-\beta(H_0 + H_i)\} = \exp(-\beta H_0) \cdot \left[ 1 - \int_0^\beta H'_i(\beta') d\beta' + \int_0^\beta \int_0^{\beta'} d\beta' d\beta'' H'_i(\beta') H'_i(\beta'') - \dots \right] \quad (1)$$

mit

$$H'_i(\beta) = \exp(\beta H_0) H_i \exp(-\beta H_0).$$

Eine Entwicklung der Form (1) dürfte aber als Ausgangspunkt für eine Entwicklung der thermodynamischen Größen nach steigenden Potenzen von  $T$  (also an der Stelle  $T = 0$  bzw.  $\beta = \infty$ ) wegen mangelnder Konvergenz nicht in Frage kommen<sup>7)</sup>. Diese Methode ist von Ichimura<sup>8)</sup> und Buckingham und Schafroth<sup>9)</sup> auf die Elektronentheorie der Metalle im Falle tiefer Temperaturen angewandt worden. Im Anhang zu einer Arbeit des Verfassers über Quantenstatistik<sup>10)</sup> sind die Verhältnisse für  $T = 0$ , wie sie aus der Theorie

<sup>3)</sup> K. Husimi, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **22**, 264 (1940).

<sup>4)</sup> W. M. Mac Donald, J. M. Richardson, Physic. Rev. **96**, 18 (1954).

<sup>5)</sup> F. Kaschluhn, Ann. Physik **16**, 304 (1955).

<sup>6)</sup> Zur Theorie solcher Exponentialoperatoren siehe R. P. Feynman, Physic. Rev. **84**, 108 (1951); I. Fujiwara, Prog. Theor. Phys. **7**, 433 (1952), Diplomarbeit des Verfassers, Jena (1953).

<sup>7)</sup> Siehe auch S. T. Butler, M. H. Friedman, Physic. Rev. **98**, 287 (1955); R. Peierls, Z. Physik **80**, 763 (1933).

<sup>8)</sup> H. Ichimura, Prog. Theor. Phys. **11**, 374 (I), 385 (II), 519 (III) (1954).

<sup>9)</sup> M. J. Buckingham, M. R. Schafroth, Proc. phys. Soc. A **67**, 828 (1954).

<sup>10)</sup> F. Kaschluhn, Ann. Physik **16**, 257 (1955); im folgenden mit I bezeichnet.



von Ichimura folgen, genauer untersucht worden. So folgten für die Nullpunktsenergie der wechselwirkenden Fermionen verschiedene Werte, je nachdem, ob sie durch Grenzübergang  $T \rightarrow 0$  aus der mittleren Energie oder aus der freien Energie gewonnen wird. Weiter führte die Theorie auf das physikalisch unverständliche Ergebnis, daß eine konstante Wechselwirkung die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen modifiziert. Buckingham und Schafroth benutzten das gleiche Verfahren wie Ichimura (abgesehen davon, daß sie es nicht explizit in der Form der großen kanonischen Gesamtheit formulieren, was aber nicht weiter wesentlich ist). Im Gegensatz zu Ichimura wird aber von ihnen nicht der Einfluß der Wechselwirkung auf das chemische Potential  $\zeta$  berücksichtigt, der wegen  $\frac{\partial F}{\partial n} = \zeta$  mit  $F$  als freier Energie notwendig in Erscheinung treten muß.

d) Die Mittelwertmethode. Hierbei handelt es sich um das vom Verfasser in I vorgeschlagene Verfahren, das zunächst eine allgemeine und strenge Formulierung der Statistik wechselwirkender Fermionen auch unter Berücksichtigung des die Wechselwirkung vermittelnden Bose-Einstein-Feldes gestattet. Diese wurde ermöglicht durch die Einführung geeignet definierter Mittelwertbildungen.

Nach I (113), (119) und den daran anschließenden Überlegungen ergibt sich für den Fermionenanteil  $C_V^{FD}$  der spezifischen Wärme in der ersten Näherung der zu  $T$  proportionale Verlauf

$$C_V^{FD} = \kappa^2 \frac{\pi^2}{3} \varrho(p_s) \left( \frac{\partial \varepsilon(p_s)}{\partial p} \right)^{-1} T. \quad (2)$$

$\varrho(p)$  ist die Dichtefunktion bezüglich des Impulsbetrages  $p$ ,  $p_s$  ist gegeben durch I (116)

$$\varepsilon(p_s) - \zeta_0 = 0. \quad (3)$$

$\zeta_0$  selbst ist (im Falle einer zusammenhängenden Fermi-Kugel) mit dem Fermischen Grenzimpuls  $p_f$  verknüpft durch

$$\varepsilon(p_f) + 2 \int_0^{p_f} W(p, p') \varrho(p') dp' - \zeta_0 = 0 \quad (4)$$

(der wegen gleicher Gesamtteilchenzahl gleich dem des wechselwirkungsfreien Falles ist).  $W(p, p')$  ist die über die Winkel gemittelte Wechselwirkung. Die einfache Form (2) war aber an die Voraussetzung  $W(p_s, p_s) = 0$  gebunden. Ist  $W(p_s, p_s)$  als von Null verschieden gegeben, so kann  $W(p, p')$  durch  $W(p, p') - W(p_s, p_s)$  ersetzt werden (so in (4)), da eine konstante Wechselwirkung die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen nicht modifizieren darf (das ist für die kanonische Gesamtheit wegen  $\sum_{i,j} W_{ss} n_i n_j = W_{ss} n^2$  mit  $n = \text{const}$  trivial und folgt für die große kanonische Gesamtheit daraus, daß sich beide im Ergebnis für hinreichend große  $n$  nicht unterscheiden werden).<sup>11)</sup>

Der Einfluß der Wechselwirkung in (2) ist also durch den Unterschied der Größen  $p_s$  und  $p_f$  bestimmt. Die Wechselwirkung selbst erscheint in (2) nicht

<sup>11)</sup> Im Falle konstanter Wechselwirkung ergibt sich in der Tat keine Beeinflussung der spezifischen Wärme (2), da dann  $W(p, p') - W(p_s, p_s) = 0$  ist und (3) mit (4), also  $p_s$  mit  $p_f$ , übereinstimmt.

gleichberechtigt neben  $\varepsilon(p)$  (wie etwa beim Verfahren von Bardeen), was bei strengerer Durchführung der Statistik auch nicht zu erwarten ist. (2) wird den folgenden Rechnungen zugrunde gelegt.

## 2. Die Fröhlichsche Wechselwirkung

Der metallische Festkörper wird aufgefaßt als ein System von  $n$  Elektronen, das an die Gitteroszillatoren der  $N$  Gitteratome gekoppelt ist. Die Wechselwirkung beschreibt Erzeugung und Vernichtung von Schallquanten durch die Elektronen, die in der einfachsten Form der Theorie sonst als frei angesehen werden. Die Diagonalisierung des Hamilton-Operators liefert in der 1. Näherung der Theorie der schwachen Kopplung (2. Ordnung der Kopplungskonstanten) für jede Spinsorte der Elektronen die Wechselwirkungsenergie<sup>12) 13)</sup>

$$E_s(n_t, N_w) = -G \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{w}} \left\{ \frac{(1 + N_w) n_t (1 - n_{\mathbf{f}-\mathbf{w}}) w}{|\mathbf{f} - \mathbf{w}|^2 - k^2 + \sigma_0 w} + \frac{N_w n_t (1 - n_{\mathbf{f}+\mathbf{w}}) w}{|\mathbf{f} + \mathbf{w}|^2 - k^2 - \sigma_0 w} \right\}, \quad (5)$$

$$G = \frac{8F \zeta_F \sigma_0}{3NV}.$$

$F$  ist die von Fröhlich eingeführte dimensionslose Konstante  $F$  der Größenordnung 1,

$$\zeta_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

die Fermische Grenzenergie freier Elektronen,  $\sigma_0 = \frac{2\pi s}{\hbar}$  die Wellenzahl eines Elektrons mit doppelter Schallgeschwindigkeit  $s$ ,  $V$  das Normierungsvolumen,  $\mathbf{f}$  und  $\mathbf{w}$  die Wellenzahlvektoren der Elektronen und Schallquanten. Der erste Term in der geschweiften Klammer in (5) entspricht den Emissionsprozessen, der zweite den Absorptionsprozessen. (5) läßt sich schreiben in der Form

$$\left. \begin{aligned} E_s &= E_1 + E_2 + E_3, \\ E_1 &= -G \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{w}} \frac{n_t w}{|\mathbf{f} - \mathbf{w}|^2 - k^2 + \sigma_0 w}, \quad E_2 = -G \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{w}} \frac{n_t n_{\mathbf{f}-\mathbf{w}} \sigma_0 w^2}{(|\mathbf{f} - \mathbf{w}|^2 - k^2)^2 - \sigma_0^2 w^2}, \\ E_3 &= -G \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{w}} N_w n_t \left\{ \frac{w}{|\mathbf{f} - \mathbf{w}|^2 - k^2 + \sigma_0 w} + \frac{w}{|\mathbf{f} + \mathbf{w}|^2 - k^2 - \sigma_0 w} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

die mit I (2) übereinstimmt, wenn noch die ungestörte Energie des Elektronen- und Schallquantenfeldes berücksichtigt wird.  $E_1$  ist die Selbstenergie der beiden Felder, die geeignet zwischen diesen aufgeteilt werden kann,  $E_2$  die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen der Wellenzahl  $\mathbf{f}$  und  $\mathbf{f}' = \mathbf{f} - \mathbf{w}$  auf Grund eines einfachen virtuellen Schallquantenaustausches, und  $E_3$  ist eine weitere Selbstenergie, die hier aber nicht weiter interessiert, da bei unseren Rechnungen  $N_w \equiv 0$  zu setzen ist (siehe I).

Zunächst soll der Einfluß des Wechselwirkungsterms  $E_2$  auf die spezifische Wärme berechnet werden ohne Berücksichtigung der Selbstenergie  $E_1$ . Aus (3)

<sup>12)</sup> H. Fröhlich, Physic. Rev. **79**, 845 (1950).

<sup>13)</sup> K. Huang, Proc. physic. Soc. **64** (A), 867 (1951).

und (4) folgt für den Sprungpunkt  $p_s$  mit  $p = \hbar k$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(k_s) &= \varepsilon(k_i) + 2 \int_0^{k_i} [W(k_i, k) - W(k_s, k_s)] \varrho(k) dk \\ \varepsilon(k) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \varrho(k) = 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} k^2. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Nun gilt<sup>14)</sup>

$$\int_0^{k_i} W(k_i, k) \varrho(k) dk = 0 \quad W(k_s, k_s) = \pi^2 \frac{F}{2} (4\nu)^{\frac{1}{2}} \frac{\hbar^2 k_i}{m V k_s^2} \quad (4\nu > 1). \quad (8)$$

Es wird  $k_s = k_i + \Delta k$  gesetzt mit kleinem  $\Delta k$  (nach (7) und (8) sicher kleiner als Null), und in  $W(k_s, k_s)$  wird  $k_s$  durch  $k_i$  ersetzt (weil  $\Delta k$  klein). Dann folgt

$$\begin{aligned} \text{aus (7), (8) mit } k_s^2 &= k_i^2 + 2\Delta k \cdot k_i \text{ und } \int_0^{k_i} \varrho(k) dk = \frac{n}{2} = \frac{2V}{3(2\pi)^3} k_i^3 \\ \Delta k &= -\frac{1}{6} F (4\nu)^{\frac{1}{2}} k_i. \end{aligned} \quad (9)$$

Die in (2) eingehenden Größen sind nach (7)

$$\frac{\partial \varepsilon(p_s)}{\partial p} = \frac{1}{m} (p_i + \Delta p) \quad \varrho(p_s) = \frac{4\pi V}{h^3} p_s^2 = \frac{4\pi V}{h^3} (p_i + \Delta p)^2,$$

und es wird unter Berücksichtigung des Spinfaktors 2 nach (2)

$$C_V^{FD} = 2 \cdot \kappa^2 \frac{\pi^2}{3} \frac{4\pi V}{h^3} m (p_i + \Delta p) T \quad (10)$$

und mit dem Sommerfeldschen  $\gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{n}{\zeta_F}$  nach (9)

$$C_V^{FD} = \gamma \left\{ 1 - \frac{1}{6} F (4\nu)^{\frac{1}{2}} \right\} T \quad (4\nu > 1). \quad (11)$$

(Dies ist das schon im Zusatz zur Korrektur von I angegebene Ergebnis.) Bei Na mit  $F(4\nu)^{\frac{1}{2}} \approx \frac{1}{2}$  führt also die Fröhlich'sche Wechselwirkung zu einer Verkleinerung der spezifischen Wärme um rd. 10 %. Mit der Methode von Bardeen gelangt man in diesem Fall zu einer Vergrößerung um rd. 30 %. Diese Diskrepanz dürfte mit den bei dieser Näherungsmethode vernachlässigten statistischen Korrelationen zusammenhängen, die andererseits eine direkte Folge der Wechselwirkung sind.

Es soll nun gezeigt werden, daß der Einfluß der Selbstenergie  $E_1$  vernachlässigt werden darf. Ihr Beitrag zur Energie  $\varepsilon(k)$  eines bestimmten Elektrons im Zustand  $k$  ist nach (6) gegeben durch

$$E_1^k = -G \sum_w \frac{w}{|k - w|^2 - k^2 + \sigma_0 w} = -\frac{GV}{(2\pi)^3} \int d^3 w \frac{1}{w + \sigma_0 - 2k \cos \vartheta}. \quad (12)$$

$\vartheta$  ist der Winkel zwischen  $k$  und  $w$ , die Integration ist im  $w$ -Raum über eine Kugel vom Radius  $w_0 = \left( \frac{3(2\pi)^3 N}{2V} \right)^{\frac{1}{3}} = (2\nu)^{\frac{1}{3}} n$  zu erstrecken, wo  $\nu = \frac{n}{N}$  die Zahl der Elektronen pro Atom ist.  $w_0$  hängt mit der Debyeschen charakteristischen Temperatur gemäß  $\kappa \Theta = \hbar w_0$  zusammen. Die Integration unter

<sup>14)</sup> Etwa W. Zimmermann, Z. Physik 132, 1 (1952).

Benutzung des Hauptwertes ergibt, wenn noch  $\sigma_0$  gegen  $w_0$  und für  $k$ -Werte in der Nähe von  $k_i$  vernachlässigt wird ( $\frac{\sigma_0}{k_i} \sim 10^{-3}$ ), für  $k$  Werte in der Nähe von  $k_i$

$$E_k^1 = \frac{GV}{6(2\pi)^3} \frac{1}{k} \left\{ w_0^3 \ln \left| \frac{w_0 - 2k}{w_0 + 2k} \right| - (2k)^3 \ln \left| \frac{w_0^3 - 4k^3}{4k^3} \right| - 2k w_0^3 \right\}^{1/3}. \quad (13)$$

Es wird speziell

$$E_{k_i}^1 = \frac{2}{3} \frac{F \zeta_F \sigma_0}{k_i} \left\{ \ln \left( \frac{2 - (2\nu)^{1/3}}{2 + (2\nu)^{1/3}} \right) - 4\nu \ln \left( \frac{4 - (2\nu)^{1/3}}{4} \right) - (2\nu)^{1/3} \right\}. \quad (14)$$

Der Wechselwirkungsterm in (7) gibt dagegen einen Beitrag von  $\frac{1}{3} F(4\nu)^{1/3} \zeta_F$  und für Na mit  $\nu = 1$  ist  $E_{k_i}^1$  um den Faktor  $\frac{\sigma_0}{k_i}$ , also um 3 Größenordnungen kleiner. Der Selbstenergieanteil kann also unbedenklich vernachlässigt werden. Entsprechendes gilt für die in (1) eingehenden Ableitungen nach  $k$ . Damit ist (11) das vollständige Ergebnis.

### 3. Die Bohm-Pines-Wechselwirkung

Nach Bohm und Pines<sup>16)</sup> wird die bekannte Austauschenergie der Coulomb-Wechselwirkung freier Elektronen durch den Einfluß der Korrelationen langer Reichweite stark reduziert, und sie erhalten als Austauschwechselwirkung zweier Elektronen der Wellenzahlen  $k_1$  und  $k_2$

$$W(k_1, k_2) = \begin{cases} -\frac{4\pi e^2}{|k_1 - k_2|^2} & (|k_1 - k_2| > k_e) \\ 0 & (|k_1 - k_2| < k_e) \end{cases} \quad (15)$$

Diese Wechselwirkung wird also erst wirksam für Elektronen, deren Abstand im  $\mathbf{k}$ -Raum größer als eine gewisse charakteristische Wellenzahl  $k_e$  ist. Für Na ist  $\beta = \frac{k_e}{k_i} = 0,65$ , wo  $k_i$  die Fermische Grenzwellenzahl freier Elektronen ist<sup>17)</sup>. Im folgenden wird mit Pines<sup>17)</sup> angenommen, daß der Einfluß bestimmter in die Theorie eingehender Nebenbedingungen vernachlässigbar ist. Im übrigen ist zu beachten, daß  $W(k_1, k_2)$  so normiert ist, daß die gesamte Wechselwirkung durch  $\frac{1}{2} \sum_{i,j} W_{ij} n_i n_j$  gegeben ist im Gegensatz zu I-(2). Die Energie eines Elektrons in der Nähe  $k_i$  ist dann durch ( $k > k_e$ )

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_i}{2\pi} \left\{ 1 + \frac{k_i^2 - k^2}{k k_i} \ln \left( \frac{k + k_i}{\beta k_i} \right) + \frac{3(k^2 - k_i^2)}{2 k k_i} - 2\beta + \frac{\beta^2 k_i}{2k} \right\} \quad (16)$$

gegeben, wo der zweite Ausdruck die gesamte Wechselwirkung eines Elektrons der Wellenzahl  $k$  mit allen übrigen ist, die in üblicher Weise zu einer Fermi-Kugel im  $\mathbf{k}$ -Raum angeordnet sind.

Analog (7) wird mit (16)

$$\varepsilon(k_s) = \varepsilon(k_i) + 0,1 \frac{e^2 k_i}{2\pi} - \frac{n}{2} W(k_s, k_s), \quad (17)$$

wo  $W(k_s, k_s)$  die über die Winkel gemittelte Wechselwirkung (15) ist, die sicher negativ ist, so daß das letzte Glied in (17) auch positiv ist. Also wird  $k_s$  größer

<sup>15)</sup> Zur Integration von  $E_i$  bezüglich  $k$  bei festem  $w$  siehe K. Huang<sup>18)</sup>.

<sup>16)</sup> D. Bohm u. D. Pines, *Physics*, **82**, 625 (1951), **85**, 338 (1952), **92**, 609 (1953).

<sup>17)</sup> D. Pines, **92**, 626 (1953).

als  $k_i$  sein, und es soll nun gezeigt werden, daß ein Wert  $k_s = \frac{4}{3} k_i$  mit (17) verträglich ist. Zunächst wird der Wert von  $W(k_s, k_s)$  abgeschätzt. Es ist die Funktion  $W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$  für  $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2| = k_s$  über die Winkel zu integrieren. Sie ist Null für  $|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2| < k_e = \frac{2}{3} k_i$  und für  $|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2| > k_e$ .

$$W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = -\frac{2\pi e^2}{k_i^2(1 - \cos \vartheta)} = -\frac{9}{8} \frac{\pi e^2}{k_i^2(1 - \cos \vartheta)}, \quad (18)$$

wo  $\vartheta$  der Winkel zwischen  $\mathbf{k}_1$  und  $\mathbf{k}_2$  ist. (18) steigt von  $W_{\min} = -\frac{4\pi e^2}{k_i^2} = -9 \frac{\pi e^2}{k_i^2}$  bei dem Winkel  $\vartheta_e$ , wo  $|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2| = k_e$  ist (also  $\cos \vartheta_e = \frac{7}{8}$ ), bis  $W_{\max} = -\frac{9}{16} \frac{\pi e^2}{k_i^2}$  für  $\vartheta = \pi$  und fällt dann mit wachsendem  $\vartheta$  wieder ab auf den Wert  $W_{\min}$ . Unter Berücksichtigung dessen, daß die Gebiete auf der Kugeloberfläche mit  $\vartheta < \vartheta_e$  zur Integration nichts beitragen, ist der Mittelwert mit

$$W(k_s, k_s) = -3 \frac{\pi e^2}{k_i^2} \quad (19)$$

abzuschätzen. (Der genaue Wert des Faktors ist 3,1.) (17) wird dann mit diesem Wert

$$\varepsilon(k_s) = \varepsilon(k_i) + \frac{e^2}{2\pi} k_i$$

oder

$$k_s^2 = k_i^2 + \frac{m e^2}{\pi \hbar^2} k_i. \quad (20)$$

Für Na ist  $\frac{m e^2}{\pi \hbar^2} = \frac{2}{3} k_i$ , so daß (20) für  $k_s = \frac{4}{3} k_i$  hinreichend erfüllt ist. Nach (10) ergibt sich dann für die spezifische Wärme von Na

$$C_V^{PD} = \gamma \left(1 + \frac{1}{3}\right) T, \quad (21)$$

die also durch die Bohm-Pines-Wechselwirkung um etwas über 30 % vergrößert wird<sup>19)</sup>. Nach der Methode von Bardeen, die statistische Korrelationen vernachlässigt, ergibt sich eine Verkleinerung um fast 20 %.

Die Vergrößerung der spezifischen Wärme durch die Wechselwirkung (15), die durchweg anziehend im  $\mathbf{k}$ -Raum (evtl. Null) ist, wird man so zu verstehen haben: Die Anziehung wird der Besetzung der Zustände oberhalb der Fermi-Grenze für Temperaturen  $T > 0$  entgegenwirken, der Beitrag der kinetischen Energie, also des ersten Terms in  $E = \sum_i \varepsilon_i \langle n_i \rangle + \sum_{ij} W_{ij} \langle n_i n_j \rangle$ , zur spezifischen Wärme wird kleiner sein als der Sommerfeldsche Wert des wechselwirkungsfreien Falles. Dieser Verkleinerungseffekt wird aber überkompensiert durch den Wechselwirkungsterm in der Energie, der hier offenbar einen Vergrößerungseffekt bewirkt.

#### 4. Diskussion

Nach (2) bleibt der zu  $T$  proportionale Verlauf der spezifischen Wärme auch bei Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung erhalten. Während

<sup>19)</sup> Im Zusatz zur Korrektur von I ist die Vergrößerung versehentlich mit 3% angegeben.

die Fröhlichsche Wechselwirkung nach (11) zu einer Verkleinerung des Koeffizienten der spezifischen Wärme um rd. 10 % seines im wechselwirkungs-freien Falle gültigen Wertes führt, ergibt die Bohm-Pines-Wechselwirkung nach (21) eine Vergrößerung von etwas über 30 %. Insgesamt ist also eine Vergrößerung der spezifischen Wärme auf Grund der gesamten Wechselwir-kung von rd. 25 % zu erwarten. Die Vergrößerung ist mit den Messungen von Hill und Smith und von Parkinson<sup>19)</sup> im Einklang, wonach für Na bei tiefsten Temperaturen eine lineare Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur besteht mit einem Koeffizienten, der zwischen dem 1- bis 2fachen des Sommerfeldschen Wertes liegt. Die genaueren Werte dieser Messungen sind nicht bekannt. Solche liegen vor für Magnesium und Zink<sup>19)</sup> und Kupfer, Silber, Gold<sup>20)</sup>, wo sich aber ein genaueres Eingehen auf das Bändermodell der Elektronen nötig macht, was hier nicht geschehen soll.

Herrn Prof. Macke habe ich für eine wertvolle Unterredung zu danken.

<sup>19)</sup> P. L. Smith, Philos. Mag. 46, 744 (1955).

<sup>20)</sup> W. S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterswhaite, A. Wexler, Physic. Rev. 98, 1699 (1955).

Dresden, Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1956.



Annalen der Physik 19 (1956)

**Das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit  
eines Schichtsystems visko-elastischer Medien bei Einfall  
einer ebenen Schallwelle unter beliebigem Winkel. II<sup>1)</sup>**

Von Siegfried Kästner

Mit 2 Abbildungen

**Inhaltsübersicht**

Vom akustischen Standpunkt aus betrachtet gibt es zwei wesentlich verschiedene Stoffgruppen. In den Medien der Gruppe A treten Kompressions- und Scherwellen auf, während sich in den Medien der Gruppe B nur Kompressionswellen ausbreiten können. Im ersten Teil der Arbeit<sup>2)</sup> wurde das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit eines Schichtsystems für den Fall berechnet, daß nur Schichten der Gruppe A auftreten. Im zweiten Teil wird das gleiche Problem für ein Schichtsystem gelöst, bei dem die einzelnen Schichten bei beliebiger Anordnung teils der Gruppe A und teils der Gruppe B angehören. Hierbei muß man vier Fälle unterscheiden, die nur durch die Materialeigenschaften der vor und hinter dem Schichtsystem liegenden unendlichen Halbräume bedingt sind.

**1. Einleitung**

Wie im ersten Teil dieser Arbeit<sup>2)</sup> kurz ausgeführt wurde, ist die theoretische Behandlung der Wellenausbreitung in einem System paralleler ebener Schichten für zahlreiche Anwendungsgebiete der Akustik von Bedeutung. Neben anderen Fragen interessiert hierbei vor allen Dingen das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit eines zwischen zwei unendlichen Halbräumen eingebetteten Schichtsystems.

Von entscheidendem Einfluß auf die sich unter diesen Umständen ausbildenden Wellenverhältnisse sind die visko-elastischen Stoffeigenschaften der einzelnen Schichten. Vom akustischen Standpunkt lassen sich hierbei die verschiedenen Stoffarten in zwei Gruppen einteilen<sup>3)</sup>. In den Medien der Gruppe A treten — neben Kompressionswellen, die bei allen Stoffen vorkommen — Scherwellen auf, während sich in den Medien der Gruppe B keine Scherwellen ausbreiten können.

Ausgehend von dieser Tatsache ergeben sich für den Aufbau eines beliebigen Schichtsystems ganz allgemein folgende drei Möglichkeiten:

<sup>1)</sup> Teilergebnisse einer an der math.-nat. Fakultät der Humboldt-Universität Berlin 1954 eingereichten Dissertation mit gleichem Titel (Referenten Prof. Dr. F. Möglich und Prof. Dr. R. Rompe).

<sup>2)</sup> S. Kästner, Ann. Physik (6) 18, 190 (1956).

<sup>3)</sup> Die Ausführungen beschränken sich auf homogene und isotrope Medien.



A. Sämtliche Schichten des Systems<sup>4)</sup> gehören der Gruppe A an. Auf der Trennfläche benachbarter Schichten müssen dann Stetigkeitsbedingungen für sechs Größen — drei Verschiebungskomponenten, die Normalspannung und zwei Schubspannungen — erfüllt werden.

B. Sämtliche Schichten des Systems<sup>4)</sup> gehören der Gruppe B an. Hierbei vereinfachen sich die Grenzbedingungen derart, daß nur noch zwei Größen — die Normalkomponente der Verschiebung und die Normalspannung — stetig sein müssen.

C. Die Schichten des Systems<sup>4)</sup> gehören teils der einen und teils der anderen Gruppe an. In diesem Falle gelten, falls benachbarte Schichten der gleichen Gruppe angehören, die Bedingungen der entsprechenden Gruppe. Stoßen Schichten aus verschiedenen Gruppen aneinander, so müssen die Bedingungen der Gruppe B erfüllt sein und außerdem die Schubspannungen auf der Grenzfläche verschwinden.

Die geringsten mathematischen Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit eines Schichtsystems bereitet der Fall B, da hier nur Kompressionswellen auftreten. Er besitzt allerdings wenig praktisches Interesse. Komplizierter in der Behandlung ist der Fall A, da sich hierbei Kompressions- und Scherwellen ausbreiten und miteinander in Wechselwirkung treten. In beiden Fällen besteht jedoch die Möglichkeit durch eine Matrizengleichung — die beim Fall A sechsheilig und im Fall B zweihellig ist — den Zusammenhang zwischen den Wellenamplituden im Halbraum I und im Halbraum II zu erhalten, die nach einfacher Auflösung die reflektierten und durchgehenden Wellen als Funktion der einfallenden Welle liefert.

Wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse beim Fall C. Eine eingehende Untersuchung zeigt hierbei, daß man in diesem Fall eine weitere Aufgliederung vornehmen muß, die durch die Stoffeigenschaften der Halbräume I und II bedingt wird. Von den vier Kombinationsmöglichkeiten führt nur die eine, daß beide Halbräume der Gruppe B angehören, ebenfalls auf eine Matrizengleichung zwischen den Wellenamplituden in den Halbräumen I und II, während die drei anderen Fälle, wie noch im einzelnen gezeigt wird, kompliziertere Beziehungen liefern.

Das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit eines beliebigen Schichtsystems für den Fall C anzugeben ist das Ziel der folgenden Ausführungen, während der Fall A in Teil I behandelt wurde. Ganz allgemein werden hierbei Medien mit beliebiger Schallabsorption — das sind visko-elastische Medien — in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Von den zahlreichen Spezialfällen des allgemeinen Problems C ist zunächst der Einfall einer Welle unter beliebigem Winkel für eine Schicht A zwischen zwei Halbräumen B zu nennen, der für absorptionsfreie Verhältnisse von H. Reissner<sup>5)</sup>, R. Bär<sup>6)</sup>, F. Levi und N. S. Nagendra Nath<sup>7)</sup>, L. Cremer<sup>8)</sup>,

<sup>4)</sup> Einschließlich der Halbräume I und II.

<sup>5)</sup> H. Reissner, *Helv. phys. Acta* 11, 140 (1938).

<sup>6)</sup> R. Bär, *Helv. phys. Acta* 11, 397 (1938).

<sup>7)</sup> F. Levi u. N. S. Nagendra Nath, *Helv. phys. Acta* 11, 408 (1938).

<sup>8)</sup> L. Cremer, *Akust. Z.* 7, 81 (1942).

J. Götz<sup>9)</sup> und A. Schoch<sup>10)</sup> berechnet wurde, während Y. Torikai<sup>11)</sup> außerdem noch die Absorption berücksichtigt hat. Bei einem Schichtsystem ist neben der allgemeinen Lösung für den senkrechten Einfall der Welle, die von P. J. Ernst<sup>12)</sup>, M. Nuovo<sup>13)</sup> sowie von K. Altenburg und S. Kästner<sup>14)</sup> angegeben wurde, nur das ebene Problem für den Fall, daß  $r$  Schichten der Gruppe A zwischen zwei Halbräumen der Gruppe B liegen, von W. T. Thomson<sup>15)</sup> und Y. Torikai<sup>16)</sup> für absorptionsfreie Verhältnisse behandelt worden.

## 2. Die Wellenausbreitung in einem Schichtsystem<sup>17)</sup>

Es soll nun zur mathematischen Behandlung der Wellenausbreitung in einem System paralleler ebener Schichten übergegangen werden. Das System bestehe aus  $r$  Schichten, links und rechts durch die Halbräume I und II abgeschlossen (Abb. 1), der Normalenvektor zeigt in  $x$ -Richtung, in  $y$ - und  $z$ -Richtung sind die Schichten unbegrenzt. Über die Stoffeigenschaften der einzelnen Schichten werden keine einschränkenden Voraussetzungen gemacht, sämtliche Schichten mit Einschluß der Halbräume können der Gruppe A oder B angehören.

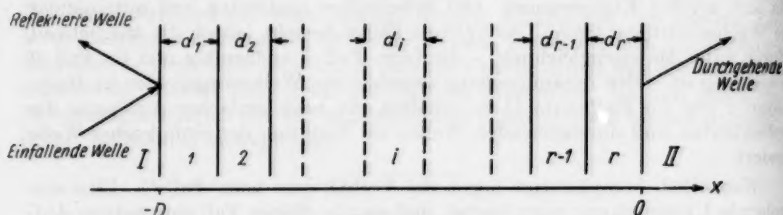


Abb. 1. Das Schichtsystem

Ohne Rechnung läßt sich sofort sagen, daß sich bei Einfall einer ebenen Welle in jeder beliebigen Schicht ebenfalls nur ebene Wellen ausbreiten können. Über die Zahl der auftretenden Wellen kann man außerdem angeben, daß in sämtlichen Schichten und im Halbraum I sowohl hin- als auch rücklaufende Wellen entstehen, während im Halbraum II selbstverständlich keine reflektierten Wellen vorhanden sind. Schließlich ergibt sich, ganz gleich ob der Halbraum I zur Gruppe A oder B gehört und ob eine Kompressions- oder Scherwelle auftritt, daß in jeder Schicht, die zur Gruppe A gehört, immer Kompressions- und Scherwellen und in jeder Schicht, die zur Gruppe B gehört immer nur Kompressionswellen auftreten.

<sup>9)</sup> J. Götz, Akust. Z. 8, 145 (1943).

<sup>10)</sup> A. Schoch, Acustica 2, 1 (1952).

<sup>11)</sup> Y. Torikai, J. phys. Soc. Japan 8, 234 (1953).

<sup>12)</sup> P. J. Ernst, J. sci. Instrum. 22, 238 (1945).

<sup>13)</sup> M. Nuovo, Ric. scient. 16, 88 (1946).

<sup>14)</sup> K. Altenburg u. S. Kästner, Ann. Physik (6) 13, 1 (1953).

<sup>15)</sup> W. T. Thomson, J. appl. Phys. 21, 89 (1950).

<sup>16)</sup> Y. Torikai, J. Acoust. Soc. Japan 8, 21 (1952).

<sup>17)</sup> Man vergleiche hierzu Teil I.

Führt man für jede Schicht des Systems und beide Halbräume einen entsprechenden Ansatz durch, so erhält man unter Verwendung der schon erwähnten Stetigkeitsbedingung an einer Trennfläche benachbarter Schichten gerade so viele Gleichungen als notwendig sind, um die unbekannten Wellenamplituden zu bestimmen. Diese im allgemeinen Fall umfangreiche Rechnung läßt sich mit Hilfe einer Matrizenmethode<sup>18)</sup> in übersichtlicher Weise gestalten. Für Schichten der Gruppe A wurde diese Methode bereits in Teil I verwendet. Im folgenden sollen kurz die dort gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt und die entsprechenden Beziehungen für Schichten der Gruppe B abgeleitet werden.

#### Gruppe A

Es wird zunächst nur eine beliebige Schicht  $i$  des Systems betrachtet, deren Grenzflächen durch die Koordinaten  $x_1$  und  $x_2$  festgelegt sind (Abb. 2). Innerhalb der Schicht breitet sich je eine hin- und rücklaufende Kompressions- und Scherwelle aus.

$$U = U' + U'' \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{B}' + \mathfrak{B}''. \quad (2,1)$$

Hierbei wird die Kompressionswelle durch einen Skalar  $U$  und die Scherwelle durch einen Vektor  $\mathfrak{B}$  dargestellt. Mit einem Strich wird die in positiver  $x$ -Richtung laufende und mit zwei Strichen die reflektierte Welle bezeichnet.

Wichtig ist nun, den Zusammenhang zwischen den Wellenamplituden<sup>19)</sup>  $U'_0, U''_0, W'_{y0}, W''_{y0}, W'_{z0}, W''_{z0}$  und den Feldgrößen herzustellen, für die an einer Trennfläche Stetigkeit vorgeschrieben ist, das sind die Komponenten des Verschiebungsvektors  $V_x, V_y, V_z$  und folgende Spannungskomponenten:  $T_{xx}, T_{xy}, T_{xz}$ . Nach Einführen der Matrix der Feldgrößen  $\mathfrak{Q}(x)$  in einer zu den Grenzflächen parallelen Ebene  $x = \text{const}$



Abb. 2. Die Schicht  $i$  des Systems

$$\mathfrak{Q} = \begin{pmatrix} V_x \\ T_{xx} \\ V_y \\ T_{xy} \\ V_z \\ T_{xz} \end{pmatrix} \quad (2,2)$$

und der Matrix der Wellenamplituden  $\mathfrak{B}$

$$\mathfrak{B} = \begin{pmatrix} U'_0 \\ U''_0 \\ W'_{y0} \\ W''_{y0} \\ W'_{z0} \\ W''_{z0} \end{pmatrix} \quad (2,3)$$

<sup>18)</sup> Diese Matrizenmethode bewährt sich nicht nur bei Problemen des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit, sondern kann auch dazu benutzt werden, Verschiebungs- und Spannungsgrößen an beliebiger Stelle innerhalb des Schichtsystems zu berechnen. — <sup>19)</sup>  $W'_{x0}$  und  $W''_{x0}$  werden vorher eliminiert.

erhält man unter Verwendung der Gln. (3,3) und (3,12) von Teil I den gewünschten Zusammenhang.

$$\Omega(x) = \mathfrak{B}(x) \mathfrak{P} C^{20}. \quad (2,4)$$

Hierin wird  $\mathfrak{B}$  als die Wellenmatrix der Schicht bezeichnet. Der Faktor  $C$  hat, wie sich aus den Stetigkeitsbedingungen ableiten läßt, für sämtliche Schichten des Systems denselben Wert. Durch Auflösen der Beziehung (2,4) nach  $\mathfrak{P}$  gewinnt man die nur speziell für  $x = 0$  erforderliche reziproke Wellenmatrix  $\mathfrak{B}^{-1}$ .

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{B}^{-1}(0) \Omega(0) \frac{1}{C}^{20}. \quad (2,5)$$

Wellenmatrix und reziproke Wellenmatrix werden bei der Bestimmung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit eines Schichtsystems in den beiden Halbräumen benötigt. Für die eigentlichen Schichten gibt schließlich eine Kombination der Beziehungen (2,4) und (2,5) den Zusammenhang zwischen den Feldgrößen  $\Omega(\text{II})$  an der rechten Grenzfläche der Schicht und den entsprechenden Werten  $\Omega(\text{I})$  an der linken Grenzfläche

$$\Omega(\text{II}) = m \Omega(\text{I}), \quad (2,6)$$

wobei die Kettenmatrix  $m$  einer Schicht der Dicke  $d$  durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$m = \mathfrak{B}(d) \mathfrak{B}^{-1}(0). \quad (2,7)$$

Die für spezielle Rechnungen benötigten Matrixelemente der Wellenmatrix  $\mathfrak{B}$ , der reziproken Wellenmatrix  $\mathfrak{B}^{-1}$  und der Kettenmatrix  $m$  sind in Teil I aufgeführt. Liegen  $r$  verschiedene Schichten hintereinander, so ergibt sich die resultierende Matrix  $\mathfrak{M}$  dieses Schichtpakets durch Multiplikation der Kettenmatrizen der einzelnen Schichten, wobei die Reihenfolge gerade umgekehrt zur geometrischen Anordnung ist

$$\mathfrak{M} = m_r m_{r-1} \dots m_2 m_1. \quad (2,8)$$

#### Gruppe B

Da zwischen benachbarten Schichten der Gruppe B nur zwei Größen — die Normalkomponente der Verschiebung und die Normalspannung — stetig sein müssen, wird hier nur eine zweireihige Matrix der Feldgrößen  $Q$  benötigt.

$$Q = \begin{pmatrix} V_x \\ T_{xx} \end{pmatrix}. \quad (2,9)$$

Da außerdem innerhalb der Schicht nur Kompressionswellen auftreten können, wird die Matrix der Wellenamplituden  $P$  ebenfalls nur zweireihig.

$$P = \begin{pmatrix} U'_0 \\ U''_0 \end{pmatrix}. \quad (2,10)$$

Nach Einführung dieser beiden Matrizen kann man sämtliche Formeln des letzten Abschnitts sofort übernehmen, wobei jedoch zur Unterscheidung

<sup>20)</sup> Wie in Teil I ausführlich behandelt wurde, zerfallen diese und sämtliche daraus abgeleiteten sechstreihigen Matrixbeziehungen für ebene Probleme in eine vier- und eine zweireihige Matrixgleichung. Auf den Einfluß dieser Tatsache auf die hier diskutierten Probleme wird am Schluß der Arbeit eingegangen.

von den sechsreihigen Matrizen, die durch Frakturbuchstaben gekennzeichnet sind, die hier auftretenden zweireihigen Matrizen durch lateinische Buchstaben dargestellt werden sollen. Im einzelnen erhält man unter Verwendung der Gl. (3,3) und (3,12) von Teil I die Beziehung

$$Q(x) = B(x) P C \quad (2,11)$$

mit der Wellenmatrix  $B$  und beim Auflösen nach  $P$  die Gleichung

$$P = B^{-1}(0) Q(0) \frac{1}{C} \quad (2,12)$$

mit der reziproken Wellenmatrix  $B^{-1}$ . Ganz analog zu (2,6) lautet der Zusammenhang zwischen den Feldgrößen  $Q(\text{II})$  an der rechten Grenzfläche einer Schicht und den Werten  $Q(\text{I})$  an der linken Grenzfläche

$$Q(\text{II}) = m Q(\text{I}) \quad (2,13)$$

mit der Kettenmatrix

$$m = B(d) B^{-1}(0). \quad (2,14)$$

Die in diesen Beziehungen auftretenden und für spezielle Rechnungen benötigten Matricelemente der Wellenmatrix, reziproken Wellenmatrix und der Kettenmatrix werden im Anhang aufgeführt.

Als Folge der vorangehenden Beziehungen ergibt sich die resultierende Kettenmatrix  $M$  eines Pakets von  $r$  hintereinander liegenden Schichten ganz analog zu Gl. (2,8)

$$M = m_r m_{r-1} \dots m_2 m_1. \quad (2,15)$$

Damit sind die Grundlagen für die hier interessierenden Probleme der Wellenausbreitung in einem beliebigen Schichtsystem gegeben, und es kann nunmehr zur Berechnung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit übergegangen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind bei beliebigen Materialeigenschaften der Schichten nur abhängig von den Materialeigenschaften der Halbräume I und II, und die vier Möglichkeiten  $AA$ ,  $BB$ ,  $AB$ ,  $BA$  müssen im folgenden getrennt behandelt werden. Zunächst soll der Fall  $BB$  berechnet werden, der die wenigsten Schwierigkeiten bereitet und auf eine Matrixgleichung führt. Anschließend werden die Fälle  $AB$  und  $BA$  diskutiert, deren Lösung durch zwei Matrixgleichungen gegeben wird. Als letztes wird der Fall  $AA$  behandelt, der sogar auf drei Matrixgleichungen führt.

### 3. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit eines Schichtsystems

#### 3.1. Beide Halbräume gehören zur Gruppe B

Zur Lösung der hier gestellten Aufgabe soll zunächst kurz gezeigt werden, daß  $r$  hintereinander liegende Schichten der Gruppe  $A$ , die zwischen zwei Schichten der Gruppe  $B$  eingebettet sind, in der Rechnung immer durch eine Schicht der Gruppe  $B$  ersetzt werden können. Selbstverständlich sind hierbei die Matricelemente der Kettenmatrix dieser Ersatzschicht komplizierter gebaut als bei einer gewöhnlichen Schicht. Wesentlich ist jedoch, daß die ursprünglich sechsreihige Kettenmatrix dieses Schichtpakets in eine zweireihige Kettenmatrix übergeht.

Dabei muß man zunächst beachten, daß an der Berührungsfläche einer Schicht der Gruppe *A* mit einer Schicht der Gruppe *B* Stetigkeitsbedingungen für die Normalkomponente der Verschiebung, die Normalspannung und die Schubspannungen bestehen. Da letztere in einer Schicht der Gruppe *B* identisch verschwinden, gilt dies auch für die Grenzfläche.

Für die weiteren Ableitungen benötigt man die sechsstufige Matrix  $\mathfrak{M}$  des Schichtpakets, die nach Gl. (2,8) durch Multiplikation der Kettenmatrizen der einzelnen Schichten gewonnen wird. Sie gibt den Zusammenhang zwischen den Feldgrößen  $\mathfrak{L}$  des Schichtpakets am linken und rechten Rand, die wieder mit  $\mathfrak{L}(I)$  und  $\mathfrak{L}(II)$  bezeichnet werden sollen.

$$\mathfrak{L}(II) = \mathfrak{M} \mathfrak{L}(I). \quad (3,1)$$

In ausführlicher Schreibweise lautet diese, wobei jedoch die Schubspannungen bereits null gesetzt wurden:

$$\begin{aligned} V_x(II) &= \mathfrak{M}_{11} V_x(I) + \mathfrak{M}_{12} T_{xx}(I) + \mathfrak{M}_{13} V_y(I) + \mathfrak{M}_{15} V_z(I) \\ T_{xx}(II) &= \mathfrak{M}_{21} V_x(I) + \mathfrak{M}_{22} T_{xx}(I) + \mathfrak{M}_{23} V_y(I) + \mathfrak{M}_{25} V_z(I) \\ V_y(II) &= \mathfrak{M}_{31} V_x(I) + \mathfrak{M}_{32} T_{xx}(I) + \mathfrak{M}_{33} V_y(I) + \mathfrak{M}_{35} V_z(I) \\ 0 &= \mathfrak{M}_{41} V_x(I) + \mathfrak{M}_{42} T_{xx}(I) + \mathfrak{M}_{43} V_y(I) + \mathfrak{M}_{45} V_z(I) \\ V_z(II) &= \mathfrak{M}_{51} V_x(I) + \mathfrak{M}_{52} T_{xx}(I) + \mathfrak{M}_{53} V_y(I) + \mathfrak{M}_{55} V_z(I) \\ 0 &= \mathfrak{M}_{61} V_x(I) + \mathfrak{M}_{62} T_{xx}(I) + \mathfrak{M}_{63} V_y(I) + \mathfrak{M}_{65} V_z(I). \end{aligned} \quad (3,2)$$

Die dritte und fünfte Gleichung des Systems ist ohne Interesse, da für  $V_y$  und  $V_z$  keine Stetigkeitsbedingungen bestehen. Löst man die vierte und sechste Gleichung nach  $V_y(I)$  und  $V_z(I)$  auf, und werden die Ergebnisse in die erste und zweite Gleichung eingesetzt, so folgt daraus die zweireihige Matrixbeziehung

$$Q(II) = M Q(I) \quad (3,3)$$

mit den Elementen der Ersatzmatrix *M*

$$\begin{aligned} M_{11} &= \mathfrak{M}_{11} - \frac{\mathfrak{M}_{13}(\mathfrak{M}_{41}\mathfrak{M}_{65} - \mathfrak{M}_{61}\mathfrak{M}_{45}) + \mathfrak{M}_{15}(\mathfrak{M}_{43}\mathfrak{M}_{61} - \mathfrak{M}_{63}\mathfrak{M}_{41})}{\mathfrak{M}_{43}\mathfrak{M}_{65} - \mathfrak{M}_{63}\mathfrak{M}_{45}} \\ M_{12} &= \mathfrak{M}_{12} - \frac{\mathfrak{M}_{13}(\mathfrak{M}_{42}\mathfrak{M}_{65} - \mathfrak{M}_{62}\mathfrak{M}_{45}) + \mathfrak{M}_{15}(\mathfrak{M}_{43}\mathfrak{M}_{62} - \mathfrak{M}_{63}\mathfrak{M}_{42})}{\mathfrak{M}_{43}\mathfrak{M}_{65} - \mathfrak{M}_{63}\mathfrak{M}_{45}} \\ M_{21} &= \mathfrak{M}_{21} - \frac{\mathfrak{M}_{23}(\mathfrak{M}_{41}\mathfrak{M}_{65} - \mathfrak{M}_{61}\mathfrak{M}_{45}) + \mathfrak{M}_{25}(\mathfrak{M}_{43}\mathfrak{M}_{61} - \mathfrak{M}_{63}\mathfrak{M}_{41})}{\mathfrak{M}_{43}\mathfrak{M}_{65} - \mathfrak{M}_{63}\mathfrak{M}_{45}} \\ M_{22} &= \mathfrak{M}_{22} - \frac{\mathfrak{M}_{23}(\mathfrak{M}_{42}\mathfrak{M}_{65} - \mathfrak{M}_{62}\mathfrak{M}_{45}) + \mathfrak{M}_{25}(\mathfrak{M}_{43}\mathfrak{M}_{62} - \mathfrak{M}_{63}\mathfrak{M}_{42})}{\mathfrak{M}_{43}\mathfrak{M}_{65} - \mathfrak{M}_{63}\mathfrak{M}_{45}}. \end{aligned} \quad (3,4)$$

Damit ist die oben aufgestellte Behauptung bewiesen: Die sechsstufige Matrix eines beliebigen Schichtpakets aus den Medien der Gruppe *A*, das zwischen zwei Schichten der Gruppe *B* eingebettet ist, läßt sich immer durch eine zweireihige Matrix ersetzen.

Doch nun zurück zum allgemeinen Problem der Berechnung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit eines Schichtsystems, falls beide Halbräume zur Gruppe *B* gehören. Hierbei läßt sich unter Anwendung des obigen Satzes sofort erkennen, daß in diesem Fall das gesamte Schichtsystem durch eine zweireihige Kettenmatrix dargestellt werden kann. Denn ganz



beliebig verteilte Schichtpakete der Gruppe A innerhalb des Systems sind in diesem Fall durch Schichten der Gruppe B begrenzt. Multipliziert man ihre Ersatzmatrizen entsprechend ihrer Reihenfolge mit den zweireihigen Kettenmatrizen der dazwischen liegenden Schichten der Gruppe B, so gewinnt man die Matrix  $M$  des gesamten Systems. Setzt man außerdem im Halbraum I unter Verwendung der Wellenmatrix  $B$  die Gl. (2,11) und im Halbraum II mit Hilfe der reziproken Wellenmatrix  $B^{-1}$  die Gl. (2,12) an, so läßt sich eine Beziehung zwischen den Wellenamplituden im Halbraum I und den Wellenamplituden im Halbraum II aufstellen.

$$P_{II} = F P_I. \quad (3,5)$$

Die Matrix  $F$  wird hierbei durch das Produkt

$$F = B_{II}^{-1}(0) M B_I(-D) \quad (3,6)$$

gegeben, wobei  $D$  die Dicke des gesamten Schichtsystems ist. Sind die Elemente der Matrix  $F$  berechnet, so lassen sich in einfacher Weise Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit des Systems bestimmen. Hierzu benutzt man die ausführliche Darstellung der Gl. (3,5). Diese lautet

$$\begin{aligned} U_0''' &= F_{11} U_0' + F_{12} U_0'' \\ 0 &= F_{21} U_0' + F_{22} U_0''. \end{aligned} \quad (3,7)$$

Hierbei wurden bei den Wellenamplituden die Indizes I und II weggelassen. Zur Unterscheidung werden dafür auslaufende Wellen durch 3 Striche gekennzeichnet<sup>21)</sup>. Löst man nach den Unbekannten  $U_0''$ ,  $U_0'''$  auf, so ergibt sich für die reflektierte Welle

$$U_0'' = -\frac{F_{21}}{F_{22}} U_0' \quad (3,8)$$

und schließlich für die durchgehende Welle

$$U_0''' = \left( F_{11} - \frac{F_{12} F_{21}}{F_{22}} \right) U_0'. \quad (3,9)$$

## 32. Halbraum I gehört zur Gruppe A, Halbraum II zur Gruppe B

Im folgenden soll das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit für den Fall berechnet werden, daß die einfallende Welle aus einem Medium der Gruppe A kommt und nach Passieren des Schichtsystems auf ein Medium der Gruppe B trifft. Unter Verwendung der Ableitungen des letzten Kapitels läßt sich in diesem Fall sofort sagen, daß sämtliche Schichten, die hinter der ersten Schicht der Gruppe B liegen (mit Einschluß dieser Schicht) durch zweireihige Matrizen dargestellt werden können, während alle Schichten, die davor liegen, nur noch Medien der Gruppe A sind und durch sechseihige Matrizen beschrieben werden. Bildet man sämtliche dabei auftretenden Matrizenprodukte, so gewinnt man schließlich zwei Matrixgleichungen zur Bestimmung der Wellenamplituden. Die erste lautet

$$P_{II} = F Q \quad (3,10)$$

und für die zweite ergibt sich

$$Q = \mathfrak{F} P_I. \quad (3,11)$$

<sup>21)</sup> Auch in den folgenden Kapiteln wird diese übersichtliche Darstellung verwendet.



Hierbei sind mit  $Q$  bzw.  $\Omega$  die Feldgrößen an der Vorderfläche der ersten Schicht der Gruppe B bezeichnet. Da die Matrixbeziehung (3,10) zweireihig und die Gl. (3,11) sechsheihig ist, ist ein Einsetzen von (3,10) in (3,11) nicht möglich. Zur Berechnung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit des Schichtsystems müssen beide Beziehungen ausführlich hingeschrieben werden. Dies gibt acht Gleichungen.

$$\begin{aligned}
 U_0''' &= F_{11} V_x + F_{12} T_{xx} \\
 0 &= F_{21} V_x + F_{22} T_{xx} \\
 V_x &= \mathfrak{F}_{11} U_0' + \mathfrak{F}_{12} U_0'' + \mathfrak{F}_{13} W_{z0}' + \mathfrak{F}_{14} W_{z0}'' + \mathfrak{F}_{15} W_{y0}' + \mathfrak{F}_{16} W_{y0}'' \\
 T_{xx} &= \mathfrak{F}_{21} U_0' + \mathfrak{F}_{22} U_0'' + \mathfrak{F}_{23} W_{z0}' + \mathfrak{F}_{24} W_{z0}'' + \mathfrak{F}_{25} W_{y0}' + \mathfrak{F}_{26} W_{y0}'' \\
 V_y &= \mathfrak{F}_{31} U_0' + \mathfrak{F}_{32} U_0'' + \mathfrak{F}_{33} W_{z0}' + \mathfrak{F}_{34} W_{z0}'' + \mathfrak{F}_{35} W_{y0}' + \mathfrak{F}_{36} W_{y0}'' \quad (3,13) \\
 0 &= \mathfrak{F}_{41} U_0' + \mathfrak{F}_{42} U_0'' + \mathfrak{F}_{43} W_{z0}' + \mathfrak{F}_{44} W_{z0}'' + \mathfrak{F}_{45} W_{y0}' + \mathfrak{F}_{46} W_{y0}'' \\
 V_z &= \mathfrak{F}_{51} U_0' + \mathfrak{F}_{52} U_0'' + \mathfrak{F}_{53} W_{z0}' + \mathfrak{F}_{54} W_{z0}'' + \mathfrak{F}_{55} W_{y0}' + \mathfrak{F}_{56} W_{y0}'' \\
 0 &= \mathfrak{F}_{61} U_0' + \mathfrak{F}_{62} U_0'' + \mathfrak{F}_{63} W_{z0}' + \mathfrak{F}_{64} W_{z0}'' + \mathfrak{F}_{65} W_{y0}' + \mathfrak{F}_{66} W_{y0}''
 \end{aligned}$$

Durch einfaches Auflösen lassen sich daraus Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit bestimmen. Hier seien nur die Ergebnisse zusammengestellt.

### 321. Reflexionsvermögen

#### 3211. Einfall einer Kompressionswelle

$$U_0'' = -\frac{1}{|\mathfrak{F}_1|} \begin{vmatrix} -F_{22} & \mathfrak{F}_{12} & \mathfrak{F}_{14} & \mathfrak{F}_{16} \\ F_{21} & \mathfrak{F}_{22} & \mathfrak{F}_{24} & \mathfrak{F}_{26} \\ 0 & \mathfrak{F}_{42} & \mathfrak{F}_{44} & \mathfrak{F}_{46} \\ 0 & \mathfrak{F}_{62} & \mathfrak{F}_{64} & \mathfrak{F}_{66} \end{vmatrix} U_0' \quad (3,13)$$

$$W_{z0}'' = -\frac{1}{|\mathfrak{F}_1|} \begin{vmatrix} -F_{22} & \mathfrak{F}_{12} & \mathfrak{F}_{14} & \mathfrak{F}_{16} \\ F_{21} & \mathfrak{F}_{22} & \mathfrak{F}_{24} & \mathfrak{F}_{26} \\ 0 & \mathfrak{F}_{42} & \mathfrak{F}_{44} & \mathfrak{F}_{46} \\ 0 & \mathfrak{F}_{62} & \mathfrak{F}_{64} & \mathfrak{F}_{66} \end{vmatrix} U_0' \quad (3,14)$$

$$W_{y0}'' = -\frac{1}{|\mathfrak{F}_1|} \begin{vmatrix} -F_{22} & \mathfrak{F}_{12} & \mathfrak{F}_{14} & \mathfrak{F}_{16} \\ F_{21} & \mathfrak{F}_{22} & \mathfrak{F}_{24} & \mathfrak{F}_{26} \\ 0 & \mathfrak{F}_{42} & \mathfrak{F}_{44} & \mathfrak{F}_{46} \\ 0 & \mathfrak{F}_{62} & \mathfrak{F}_{64} & \mathfrak{F}_{66} \end{vmatrix} U_0' \quad (3,15)$$

Hierbei wurde zur Abkürzung die Matrix  $|\mathfrak{F}_1|$  eingeführt.

$$|\mathfrak{F}_1| = \begin{vmatrix} -F_{22} & \mathfrak{F}_{12} & \mathfrak{F}_{14} & \mathfrak{F}_{16} \\ F_{21} & \mathfrak{F}_{22} & \mathfrak{F}_{24} & \mathfrak{F}_{26} \\ 0 & \mathfrak{F}_{42} & \mathfrak{F}_{44} & \mathfrak{F}_{46} \\ 0 & \mathfrak{F}_{62} & \mathfrak{F}_{64} & \mathfrak{F}_{66} \end{vmatrix} \quad (3,16)$$

## 3212. Einfall einer Scherwelle

$$U''_0 = -\frac{1}{|\tilde{\sigma}_1|} \begin{vmatrix} -F_{22} & \tilde{\sigma}_{13} & \tilde{\sigma}_{14} & \tilde{\sigma}_{16} \\ F_{21} & \tilde{\sigma}_{23} & \tilde{\sigma}_{24} & \tilde{\sigma}_{26} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{43} & \tilde{\sigma}_{44} & \tilde{\sigma}_{46} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{63} & \tilde{\sigma}_{64} & \tilde{\sigma}_{66} \end{vmatrix} W'_{z0} - \frac{1}{|\tilde{\sigma}_1|} \begin{vmatrix} -F_{22} & \tilde{\sigma}_{15} & \tilde{\sigma}_{14} & \tilde{\sigma}_{16} \\ F_{21} & \tilde{\sigma}_{25} & \tilde{\sigma}_{24} & \tilde{\sigma}_{26} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{45} & \tilde{\sigma}_{44} & \tilde{\sigma}_{46} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{65} & \tilde{\sigma}_{64} & \tilde{\sigma}_{66} \end{vmatrix} W'_{y0} \quad (3,17)$$

$$W''_{z0} = -\frac{1}{|\tilde{\sigma}_1|} \begin{vmatrix} -F_{22} & \tilde{\sigma}_{12} & \tilde{\sigma}_{13} & \tilde{\sigma}_{15} \\ F_{21} & \tilde{\sigma}_{22} & \tilde{\sigma}_{23} & \tilde{\sigma}_{25} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{42} & \tilde{\sigma}_{43} & \tilde{\sigma}_{45} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{62} & \tilde{\sigma}_{63} & \tilde{\sigma}_{65} \end{vmatrix} W'_{z0} - \frac{1}{|\tilde{\sigma}_1|} \begin{vmatrix} -F_{22} & \tilde{\sigma}_{12} & \tilde{\sigma}_{15} & \tilde{\sigma}_{16} \\ F_{21} & \tilde{\sigma}_{22} & \tilde{\sigma}_{25} & \tilde{\sigma}_{26} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{42} & \tilde{\sigma}_{45} & \tilde{\sigma}_{46} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{62} & \tilde{\sigma}_{65} & \tilde{\sigma}_{66} \end{vmatrix} W'_{y0} \quad (3,18)$$

$$W''_{y0} = -\frac{1}{|\tilde{\sigma}_1|} \begin{vmatrix} -F_{22} & \tilde{\sigma}_{12} & \tilde{\sigma}_{14} & \tilde{\sigma}_{15} \\ F_{21} & \tilde{\sigma}_{22} & \tilde{\sigma}_{24} & \tilde{\sigma}_{25} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{42} & \tilde{\sigma}_{44} & \tilde{\sigma}_{45} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{62} & \tilde{\sigma}_{64} & \tilde{\sigma}_{65} \end{vmatrix} W'_{z0} - \frac{1}{|\tilde{\sigma}_1|} \begin{vmatrix} -F_{22} & \tilde{\sigma}_{12} & \tilde{\sigma}_{14} & \tilde{\sigma}_{15} \\ F_{21} & \tilde{\sigma}_{22} & \tilde{\sigma}_{24} & \tilde{\sigma}_{25} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{42} & \tilde{\sigma}_{44} & \tilde{\sigma}_{45} \\ 0 & \tilde{\sigma}_{62} & \tilde{\sigma}_{64} & \tilde{\sigma}_{65} \end{vmatrix} W'_{y0} \quad (3,19)$$

## 322. Durchlässigkeit

## 3221. Einfall einer Kompressionswelle

$$U'''_0 = -\frac{|F|}{|\tilde{\sigma}_1|} \begin{vmatrix} \tilde{\sigma}_{11} & \tilde{\sigma}_{12} & \tilde{\sigma}_{14} & \tilde{\sigma}_{16} \\ \tilde{\sigma}_{21} & \tilde{\sigma}_{22} & \tilde{\sigma}_{24} & \tilde{\sigma}_{26} \\ \tilde{\sigma}_{41} & \tilde{\sigma}_{42} & \tilde{\sigma}_{44} & \tilde{\sigma}_{46} \\ \tilde{\sigma}_{61} & \tilde{\sigma}_{62} & \tilde{\sigma}_{64} & \tilde{\sigma}_{66} \end{vmatrix} U'_0. \quad (3,20)$$

Hierbei wurde zur Abkürzung die Matrix  $|F|$  eingeführt.

$$|F| = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{vmatrix} \quad (3,21)$$

## 3222. Einfall einer Scherwelle

$$U'''_0 = -\frac{|F|}{|\tilde{\sigma}_1|} \begin{vmatrix} \tilde{\sigma}_{13} & \tilde{\sigma}_{12} & \tilde{\sigma}_{14} & \tilde{\sigma}_{16} \\ \tilde{\sigma}_{23} & \tilde{\sigma}_{22} & \tilde{\sigma}_{24} & \tilde{\sigma}_{26} \\ \tilde{\sigma}_{43} & \tilde{\sigma}_{42} & \tilde{\sigma}_{44} & \tilde{\sigma}_{46} \\ \tilde{\sigma}_{63} & \tilde{\sigma}_{62} & \tilde{\sigma}_{64} & \tilde{\sigma}_{66} \end{vmatrix} W'_{z0} - \frac{|F|}{|\tilde{\sigma}_1|} \begin{vmatrix} \tilde{\sigma}_{15} & \tilde{\sigma}_{12} & \tilde{\sigma}_{14} & \tilde{\sigma}_{16} \\ \tilde{\sigma}_{25} & \tilde{\sigma}_{22} & \tilde{\sigma}_{24} & \tilde{\sigma}_{26} \\ \tilde{\sigma}_{45} & \tilde{\sigma}_{42} & \tilde{\sigma}_{44} & \tilde{\sigma}_{46} \\ \tilde{\sigma}_{65} & \tilde{\sigma}_{62} & \tilde{\sigma}_{64} & \tilde{\sigma}_{66} \end{vmatrix} W'_{y0} \quad (3,22)$$

## 33. Halbraum I gehört zur Gruppe B, Halbraum II zur Gruppe A

Nunmehr soll der Fall behandelt werden, daß die einfallende Welle aus einem Medium der Gruppe B kommt und hinter dem Schichtsystem ein Medium der Gruppe A liegt. Ganz analog zu den Verhältnissen im letzten Kapitel lassen sich in diesem Fall sämtliche Schichten bis zur letzten Schicht der Gruppe B (mit Einschluß dieser Schicht) durch eine zweireihige Matrix zusammenfassen. Alle dahinter folgenden Schichten werden durch eine sechsreihige Matrix dargestellt. Man erhält in diesem Fall wieder je eine

sechs- und zweireihige Matrixbeziehung für die Bestimmung der unbekannten Wellenamplituden lediglich in vertauschter Reihenfolge. Diese lauten

$$\mathfrak{P}_{11} = \mathfrak{F} \mathfrak{Q} \quad (3,23)$$

$$Q = F P_1. \quad (3,24)$$

Die Feldgrößen  $\mathfrak{Q}$  bzw.  $Q$  liegen hierbei an der Rückseite der letzten Schicht der Gruppe B. Die ausführliche Schreibweise ergibt wieder acht Gleichungen.

$$\begin{aligned} U_0'' &= \mathfrak{F}_{11} V_x + \mathfrak{F}_{12} T_{xx} + \mathfrak{F}_{13} V_y + \mathfrak{F}_{15} V_z \\ 0 &= \mathfrak{F}_{21} V_x + \mathfrak{F}_{22} T_{xx} + \mathfrak{F}_{23} V_y + \mathfrak{F}_{25} V_z \\ W_{x0}''' &= \mathfrak{F}_{31} V_x + \mathfrak{F}_{32} T_{xx} + \mathfrak{F}_{33} V_y + \mathfrak{F}_{35} V_z \\ 0 &= \mathfrak{F}_{41} V_x + \mathfrak{F}_{42} T_{xx} + \mathfrak{F}_{43} V_y + \mathfrak{F}_{45} V_z \\ W_{y0}''' &= \mathfrak{F}_{51} V_x + \mathfrak{F}_{52} T_{xx} + \mathfrak{F}_{53} V_y + \mathfrak{F}_{55} V_z \\ 0 &= \mathfrak{F}_{61} V_x + \mathfrak{F}_{62} T_{xx} + \mathfrak{F}_{63} V_y + \mathfrak{F}_{65} V_z \\ V_x &= F_{11} U_0' + F_{12} U_0'' \\ T_{xx} &= F_{21} U_0' + F_{22} U_0''. \end{aligned} \quad (3,25)$$

Im folgenden wird die Lösung dieses Gleichungssystems gegeben, wobei zum Unterschied vom vorher behandelten Fall als einfallende Welle diesmal nur eine Kompressionswelle auftreten kann.

### 331. Reflexionsvermögen

$$U_0'' = -\frac{1}{|\mathfrak{F}_2|} \begin{vmatrix} \mathfrak{F}_{21} & \mathfrak{F}_{22} & \mathfrak{F}_{23} & \mathfrak{F}_{25} & 0 \\ \mathfrak{F}_{41} & \mathfrak{F}_{42} & \mathfrak{F}_{43} & \mathfrak{F}_{45} & 0 \\ \mathfrak{F}_{61} & \mathfrak{F}_{62} & \mathfrak{F}_{63} & \mathfrak{F}_{65} & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & F_{11} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & F_{21} \end{vmatrix} U_0'. \quad (3,26)$$

Hierbei wurde zur Abkürzung die Matrix  $|\mathfrak{F}_2|$  eingeführt.

$$|\mathfrak{F}_2| = \begin{vmatrix} \mathfrak{F}_{21} & \mathfrak{F}_{22} & \mathfrak{F}_{23} & \mathfrak{F}_{25} & 0 \\ \mathfrak{F}_{41} & \mathfrak{F}_{42} & \mathfrak{F}_{43} & \mathfrak{F}_{45} & 0 \\ \mathfrak{F}_{61} & \mathfrak{F}_{62} & \mathfrak{F}_{63} & \mathfrak{F}_{65} & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & F_{12} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & F_{22} \end{vmatrix} \quad (3,27)$$

### 332. Durchlässigkeit

$$U_0''' = -\frac{1}{|\mathfrak{F}_2|} \begin{vmatrix} \mathfrak{F}_{11} & \mathfrak{F}_{12} & \mathfrak{F}_{13} & \mathfrak{F}_{15} & -1 & 0 \\ \mathfrak{F}_{21} & \mathfrak{F}_{22} & \mathfrak{F}_{23} & \mathfrak{F}_{25} & 0 & 0 \\ \mathfrak{F}_{41} & \mathfrak{F}_{42} & \mathfrak{F}_{43} & \mathfrak{F}_{45} & 0 & 0 \\ \mathfrak{F}_{61} & \mathfrak{F}_{62} & \mathfrak{F}_{63} & \mathfrak{F}_{65} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & F_{11} & F_{12} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & F_{21} & F_{22} \end{vmatrix} U_0' \quad (3,28)$$

$$W_{z0}''' = -\frac{1}{|\mathfrak{F}_2|} \begin{vmatrix} \mathfrak{F}_{21} & \mathfrak{F}_{22} & \mathfrak{F}_{23} & \mathfrak{F}_{25} & 0 & 0 \\ \mathfrak{F}_{31} & \mathfrak{F}_{32} & \mathfrak{F}_{33} & \mathfrak{F}_{35} & -1 & 0 \\ \mathfrak{F}_{41} & \mathfrak{F}_{42} & \mathfrak{F}_{43} & \mathfrak{F}_{45} & 0 & 0 \\ \mathfrak{F}_{51} & \mathfrak{F}_{52} & \mathfrak{F}_{53} & \mathfrak{F}_{55} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & F_{11} & F_{12} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & F_{21} & F_{22} \end{vmatrix} U_0' \quad (3,29)$$

$$W_{y0}''' = -\frac{1}{|\mathfrak{F}_2|} \begin{vmatrix} \mathfrak{F}_{21} & \mathfrak{F}_{22} & \mathfrak{F}_{23} & \mathfrak{F}_{25} & 0 & 0 \\ \mathfrak{F}_{41} & \mathfrak{F}_{42} & \mathfrak{F}_{43} & \mathfrak{F}_{45} & 0 & 0 \\ \mathfrak{F}_{51} & \mathfrak{F}_{52} & \mathfrak{F}_{53} & \mathfrak{F}_{55} & -1 & 0 \\ \mathfrak{F}_{61} & \mathfrak{F}_{62} & \mathfrak{F}_{63} & \mathfrak{F}_{65} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & F_{11} & F_{12} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & F_{21} & F_{22} \end{vmatrix} U_0' \quad (3,30)$$

#### 34. Beide Halbräume gehören zur Gruppe A

Schließlich soll der Fall behandelt werden, daß beide Halbräume zur Gruppe A gehören. In diesem Fall wird die Lösung sogar durch drei Matrixgleichungen gegeben. Zunächst lassen sich sämtliche Schichten, die zwischen der ersten und der letzten Schicht der Gruppe B liegen (mit Einschluß dieser Schichten) durch eine zweireihige Matrix  $F$  darstellen. Außerdem geben sämtliche davor und dahinter liegenden Schichten mit Einschluß der Halbräume je eine sechsheihige Matrix  $\mathfrak{G}$ ,  $\mathfrak{H}$ . Dies führt auf folgende Gleichungen

$$\mathfrak{P}_{II} = \mathfrak{H} \mathfrak{Q} (II) \quad (3,31)$$

$$Q(II) = F Q(I) \quad (3,32)$$

$$\mathfrak{Q}(I) = \mathfrak{G} \mathfrak{P}_I. \quad (3,33)$$

Hierbei liegen die Grenzwerte  $\mathfrak{Q}(I)$  bzw.  $Q(I)$  an der Vorderfläche der ersten Schicht der Gruppe B und  $\mathfrak{Q}(II)$  bzw.  $Q(II)$  an der Rückseite der letzten Schicht dieser Gruppe. Zur Bestimmung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit müssen die Matrixbeziehungen wieder ausführlich hingeschrieben werden, was vierzehn lineare Gleichungen ergibt.

$$\begin{aligned} U_0''' &= \mathfrak{H}_{11} V_x(II) + \mathfrak{H}_{12} T_{xx}(II) + \mathfrak{H}_{13} V_y(II) + \mathfrak{H}_{15} V_z(II) \\ 0 &= \mathfrak{H}_{21} V_x(II) + \mathfrak{H}_{22} T_{xx}(II) + \mathfrak{H}_{23} V_y(II) + \mathfrak{H}_{25} V_z(II) \\ W_{z0}''' &= \mathfrak{H}_{31} V_x(II) + \mathfrak{H}_{32} T_{xx}(II) + \mathfrak{H}_{33} V_y(II) + \mathfrak{H}_{35} V_z(II) \\ 0 &= \mathfrak{H}_{41} V_x(II) + \mathfrak{H}_{42} T_{xx}(II) + \mathfrak{H}_{43} V_y(II) + \mathfrak{H}_{45} V_z(II) \\ W_{y0}''' &= \mathfrak{H}_{51} V_x(II) + \mathfrak{H}_{52} T_{xx}(II) + \mathfrak{H}_{53} V_y(II) + \mathfrak{H}_{55} V_z(II) \\ 0 &= \mathfrak{H}_{61} V_x(II) + \mathfrak{H}_{62} T_{xx}(II) + \mathfrak{H}_{63} V_y(II) + \mathfrak{H}_{65} V_z(II) \\ V_x(II) &= F_{11} V_x(I) + F_{12} T_{xx}(I) \\ T_{xx}(II) &= F_{21} V_x(I) + F_{22} T_{xx}(I) \\ V_x(I) &= \mathfrak{G}_{11} U_0' + \mathfrak{G}_{12} U_0'' + \mathfrak{G}_{13} W_{z0}' + \mathfrak{G}_{14} W_{z0}'' + \mathfrak{G}_{15} W_{y0}' + \mathfrak{G}_{16} W_{y0}'' \\ T_{xx}(I) &= \mathfrak{G}_{21} U_0' + \mathfrak{G}_{22} U_0'' + \mathfrak{G}_{23} W_{z0}' + \mathfrak{G}_{24} W_{z0}'' + \mathfrak{G}_{25} W_{y0}' + \mathfrak{G}_{26} W_{y0}'' \\ V_y(I) &= \mathfrak{G}_{31} U_0' + \mathfrak{G}_{32} U_0'' + \mathfrak{G}_{33} W_{z0}' + \mathfrak{G}_{34} W_{z0}'' + \mathfrak{G}_{35} W_{y0}' + \mathfrak{G}_{36} W_{y0}'' \\ 0 &= \mathfrak{G}_{41} U_0' + \mathfrak{G}_{42} U_0'' + \mathfrak{G}_{43} W_{z0}' + \mathfrak{G}_{44} W_{z0}'' + \mathfrak{G}_{45} W_{y0}' + \mathfrak{G}_{46} W_{y0}'' \\ V_z(I) &= \mathfrak{G}_{51} U_0' + \mathfrak{G}_{52} U_0'' + \mathfrak{G}_{53} W_{z0}' + \mathfrak{G}_{54} W_{z0}'' + \mathfrak{G}_{55} W_{y0}' + \mathfrak{G}_{56} W_{y0}'' \\ 0 &= \mathfrak{G}_{61} U_0' + \mathfrak{G}_{62} U_0'' + \mathfrak{G}_{63} W_{z0}' + \mathfrak{G}_{64} W_{z0}'' + \mathfrak{G}_{65} W_{y0}' + \mathfrak{G}_{66} W_{y0}'' \end{aligned} \quad (3,34)$$

Als Lösung dieses Gleichungssystems erhält man das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit des Schichtsystems durch neun- bzw. zehnstufige Matrizen. Auf die explizite Darstellung dieser umfangreichen Formeln soll jedoch an dieser Stelle verzichtet werden.

#### 4. Ebene Probleme

Wie in Teil I abgeleitet wurde, ergeben sich für die Wellenausbreitung in den Medien der Gruppe A Vereinfachungen, falls man ein Problem als ebenen Fall behandeln kann<sup>23)</sup>. Dabei zerfallen sämtliche sechsstufigen Matrizen in je eine vier- und zweistufige Matrix. Legt man hierbei die ausgezeichnete Fläche in die  $x y$ -Ebene, so breitet sich die Scherwellenkomponente  $W_y$  unabhängig von  $W_z$  und  $U$  aus, und nur die Scherwellenkomponente  $W_x$  tritt mit der Kompressionswelle  $U$  in Wechselwirkung.

Bei den hier behandelten Problemen ergibt sich die Lösung für diesen Spezialfall aus der allgemeinen Lösung, falls man die in Teil I angegebenen Matrixelemente gleich null setzt. Andererseits kann man aber auch zur Berechnung der Scherwellenkomponente  $W_x$  und der Kompressionswelle  $U$  von vornherein für die Schichten der Gruppe A nur die vierstufigen Matrizen ansetzen. Die reflektierte Scherwelle  $W_y$  wird dagegen aus den entsprechenden zweistufigen Matrizen bestimmt, während eine durchgehende Scherwelle  $W_x$  überhaupt nicht auftreten kann.

Herrn Prof. Dr. A. Papapetrou danke ich auch an dieser Stelle für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

#### Anhang<sup>23)</sup>

Die Matrixelemente der Wellenmatrix, der reziproken Wellenmatrix und der Kettenmatrix für Medien der Gruppe B.

Wellenmatrix:

$$B_{11} = -i \frac{n_{zk}}{\gamma_k} e^{ik} \quad B_{12} = i \frac{n_{zk}}{\gamma_k} e^{-ik}$$

$$B_{21} = \lambda e^{ik} \quad B_{22} = \lambda e^{-ik}$$

Reziproke Wellenmatrix:

$$B_{11}^{-1} = i \frac{\gamma_k}{2 n_{zk}} \quad B_{12}^{-1} = \frac{1}{2 \lambda}$$

$$B_{21}^{-1} = -i \frac{\gamma_k}{2 n_{zk}} \quad B_{22}^{-1} = \frac{1}{2 \lambda}$$

<sup>23)</sup> Diese Bedingung ist z. B. beim Einfall einer homogenen ebenen Welle erfüllt.

<sup>24)</sup> Man vergleiche hierzu Teil I.

Kettenmatrix:

$$m_{11} = \cos \kappa \quad m_{12} = \frac{n_{zk}}{\gamma_k \lambda} \sin \kappa$$

$$m_{21} = -\frac{\gamma_k \lambda}{n_{zk}} \sin \kappa \quad m_{22} = \cos \kappa$$

Abkürzungen:

$$k = \gamma_k n_{zk} x \quad \kappa = \gamma_k n_{zk} d.$$

Berlin-Adlershof, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.  
Laboratorium für Kunststoffe.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1956.

## Zur Theorie des Oberflächeneffekts der Sekundäremission<sup>\*)</sup>

Von W. Brauer und W. Klose

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es wird untersucht, welcher Beitrag zur Sekundäremission von einem an eine Oberfläche gebundenen Elektronenensemble geliefert wird. Bei Primärenergien  $E_p \approx 100$  eV können an leichteren Metallen, z. B. Kalium, etwa 30 % der Ausbeute erklärt werden. Bei höheren  $E_p$  und schwereren Metallen ist der Beitrag des Oberflächeneffekts zu vernachlässigen. Auf Tamm'sche Terme wird hingewiesen.

### Einleitung

Seit Fröhlich<sup>1)</sup> (1932) darauf hingewiesen hat, daß für die Auslösung von Sekundärelektronen aus Metallen neben den Primärelektronen und den freien Metallelektronen ein „dritter Stoßpartner“ notwendig ist, um die richtige Impulsbilanz zu ermöglichen, hat man untersucht, wer dieser „dritte Stoßpartner“ sein kann.

Fröhlich<sup>1)</sup> und später Wooldridge<sup>2)</sup> zeigten, daß das starre Gitter prinzipiell in der Lage ist, die Impulsbilanz zu erfüllen, wenn die Metallelektronen nicht durch ebene Wellen sondern durch Bloch'sche Eigenfunktionen beschrieben werden. Quantitative Vergleiche mit der Erfahrung waren allerdings wegen der weitgehend unbekannten Kristallpotentiale kaum möglich. Neuere Untersuchungen zeigten darüber hinaus, daß auch die qualitative Übereinstimmung zweifelhaft ist, da zum einen die genannten Theorien ernsthafte Inkonsistenzen besitzen<sup>3)</sup>, zum anderen die von Fröhlich und Wooldridge ausschließlich betrachteten Band-Band-Übergänge der Metallelektronen gegenüber den Übergängen *im* Band wahrscheinlich eine minder wichtige Rolle spielen<sup>4)</sup>. Inwiefern diese letzten, besonders von Baroody betrachteten, Prozesse *quantitativ* zur Sekundäremission beitragen, ist gleichfalls noch ungeklärt.

Ein gänzlich anderer Erzeugungsmechanismus wurde von Wjatskin<sup>5)</sup> vorgeschlagen, der es in Analogie zur Theorie des photoelektrischen Effekts an Metallen<sup>6)</sup> unternahm, die Sekundäremission als „Oberflächeneffekt“

<sup>\*)</sup> Teilweise der Diss. des einen Verf. (W.K.) entnommen.

<sup>1)</sup> H. Fröhlich, Ann. Physik (5) **13**, 229 (1932).

<sup>2)</sup> D. E. Wooldridge, Physic. Rev. **56**, 562 (1939).

<sup>3)</sup> O. Hachenberg u. W. Brauer, Fortschr. Phys. **1**, 439 (1954); dort weitere Zitate.

<sup>4)</sup> E. M. Baroody, Physic. Rev. **101**, 1679 (1956).

<sup>5)</sup> A. Wjatskin, Zurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR **9**, 826 (1939).

<sup>6)</sup> K. Mitchell, Proc. Roy. Soc. **146**, 442 (1934).



zu behandeln, indem er das einfache Sommerfeldsche Modell der Metalle benutzte, bei dem die Elektronen nur durch die Existenz einer Potentialschwelle „gebunden“ sind. Wjatskin<sup>7)</sup> behauptet auf Grund seiner Rechnungen, daß allein durch den Oberflächeneffekt etwa 90 % der Ausbeute geliefert werden. Der von Fröhlich und Wooldridge betrachtete „Volumeneffekt“ gäbe dagegen nur zu gewissen Korrekturen Anlaß.

Bei einer genaueren Untersuchung der Wjatskinschen Rechnungen findet man, daß dieses Resultat unter anderen durch eine weitgehend unverständliche Abschätzung und Vereinfachung eines Integrals (22) in<sup>8)</sup> zustande kommt. Tatsächlich ist dieses Integral dermaßen kompliziert gebaut, daß es hoffnungslos erscheint, es sinnvoll auswerten zu können, und so mit Wjatskins Methode (Verwendung der stationären Störungsrechnung an einer Potentialstufe) zu einwandfreien Ergebnissen zu kommen. Die vorliegende Arbeit benutzt zu Aussagen über den Oberflächeneffekt stattdessen in Anlehnung an die Bethesche Theorie des Photoeffekts<sup>8)</sup> die Methode der Übergangswahrscheinlichkeiten an einem Potentialtopf. Es wird untersucht, inwieweit ein so weitgehend vereinfachtes Metallmodell bereits imstande ist, die beobachteten Ausbeutekurven der Sekundäremission quantitativ wiederzugeben.

### Das Potential

Wir definieren das verwendete Modell durch folgendes Potential (Abb. 1):

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \geq a \\ -W & \text{für } -a < x < +a \\ 0 & x \leq -a \end{cases}$$

$$a \gg 10^{-8} \text{ cm.}$$

In  $y$ - und  $z$ -Richtung mögen sich die Oberflächen  $x = \pm a$  über eine geeignet große, aber endliche Fläche  $F$  erstrecken und dann nach Art der periodischen Randbedingung wiederholen. In  $x$ -Richtung nehmen wir keine Begrenzung an. Dadurch wird das Wellenzahlspektrum freier Teilchen in  $y$ - und  $z$ -Richtung diskret, in  $x$ -Richtung kontinuierlich.



Abb. 1. Potentialmodell

### Berechnung der Ausbeute

Die Ausbeute  $\delta$  ist definiert als das Verhältnis von Sekundärstrom und Primärstrom:

$$\delta = \frac{J_s}{J_p} \quad (1)$$

Bezeichnet  $j_p$  die Primärstromdichte, so gilt:

$$J_p = F |j_p| = F \cdot \frac{\hbar}{2im} |\varphi_R^* \text{grad } \varphi_R - \varphi_R \text{grad } \varphi_R^*|$$

<sup>7)</sup> A. Wjatskin, Zurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR, 20, 547 (1950).

<sup>8)</sup> H. A. Bethe, Hand. Phys. XXIV/2, 468 (1933).

Dabei stellt  $\varphi_{\mathfrak{R}}(\mathfrak{R})$  die Wellenfunktion des Primärelektrons dar, die auf dem Bereich:  $-\infty < x < +\infty$ ,  $y, z$  innerhalb  $F$  orthonormiert ist:

$$\varphi_{\mathfrak{R}}(\mathfrak{R}) = \frac{1}{(2\pi F)^{1/2}} e^{i(\mathfrak{R}, \mathfrak{R})}, \quad \mathfrak{R} = (-K, 0, 0).$$

Damit wird

$$J_P = \frac{\hbar k}{2\pi m}. \quad (2)$$

Andererseits gilt für den Sekundärstrom:

$$J_S = \frac{1}{2} F d_s \int P_{t\mathfrak{R}} f_0(t) dt. \quad (3)$$

Dabei bedeuten:  $P_{t\mathfrak{R}}$  die Übergangswahrscheinlichkeit eines gebundenen Metallelektrons ( $t$ ) unter dem Einfluß des Primärelektrons ( $\mathfrak{R}$ ) in irgendeinen freien Zustand,  $f_0(t)$  die Fermische Verteilungsfunktion,  $d_s$  diejenige Schichtdicke, aus der die Sekundärelektronen zum Austritt gelangen können. Da man nur den Strom in  $+x$ -Richtung berechnet, trägt im Mittel nur die Hälfte aller angeregten Elektronen zur Ausbeute bei. Diesem trägt der Faktor  $\frac{1}{2}$  Rechnung. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{t\mathfrak{R}}$  wiederum ist durch Integration zu berechnen aus derjenigen für den Einzelprozeß  $P_{t\mathfrak{R}}(t', \mathfrak{R}') \cdot dt'_x, d\mathfrak{R}'_x$ , indem gilt:

$$P_{t\mathfrak{R}} = \iint \Sigma'_{t', t'_x} \Sigma'_{\mathfrak{R}', \mathfrak{R}_x} P_{t\mathfrak{R}}(t', \mathfrak{R}') dt'_x d\mathfrak{R}'_x. \quad (4)$$

Für den Integranden benutzen wir den von der ersten Näherung der Diracschen Störungsrechnung gelieferten Ausdruck:

$$P_{t\mathfrak{R}}(t', \mathfrak{R}') = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{t\mathfrak{R}, t'\mathfrak{R}'}|^2 \delta(E_{t\mathfrak{R}} - E_{t'\mathfrak{R}'}). \quad (5)$$

Für die Berechnung des Matrixelements  $U_{t\mathfrak{R}, t'\mathfrak{R}'}$  wählen wir als Wechselwirkungsenergie zwischen Primär- und Metallelektron:

$$U = \frac{e_0^2}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}|},$$

wobei  $\mathfrak{r}$  die Ortskoordinate des Metallelektrons bezeichnet.

### Die stationären Zustände

Aus der Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathfrak{r}} + V(\mathfrak{r}) - E \right\} \psi(\mathfrak{r}) = 0$$

bestimmen sich die stationären Zustände des Elektrons im vorgegebenen Potential. Wegen  $V(\mathfrak{r}) = V(x)$  ist das Problem separierbar, so daß man erhält:

$$\psi(\mathfrak{r}) \equiv \psi_t(\mathfrak{r}) = B_t \xi_t(x) e^{i(t_y y + t_z z)} \quad (6)$$

mit  $\xi_t''(x) + [\mu(E_t - V(x)) - t_y^2 - t_z^2] \xi_t(x) = 0, \quad \mu = \frac{2m}{\hbar^2}.$

Dabei definiert man  $t_z$  durch die Gleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m} (t_x^2 + t_y^2 + t_z^2) = E_t + W.$$

Im Außenraum ( $V(x) = 0$ ) lautet die Eigenwertgleichung:

$$\xi_1'' - [\mu W - \mathfrak{k}_x^2] \xi_1 = 0.$$

$\xi_1(x)$  hängt also dort wesentlich vom Vorzeichen von  $\mu W - \mathfrak{k}_x^2$  ab:

$\mu W - \mathfrak{k}_x^2 = p^2 > 0$  ergibt  $\xi_1(x) \sim e^{-px}$ , „gebundene“ Zustände  
 $\mathfrak{k}_x^2 - \mu W = g^2 > 0$  ergibt  $\xi_1(x) \sim e^{igx}$ , „freie“ Zustände.

Mit diesen Bezeichnungen erhält man für die gebundenen Zustände unter Verwendung der Normierungs- und Ausschlußbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1^{\text{aI}} &= \cos \mathfrak{k}_x x \\ \xi_1^{\text{aII}} &= e^{-p(x-a)} \cos \mathfrak{k}_x a \\ \xi_1^{\text{aIII}} &= e^{+p(x+a)} \cos \mathfrak{k}_x a \end{aligned} \right\} \text{symmetr. Zustände} \quad \left. \begin{aligned} \xi_1^{\text{aI}} &= \sin \mathfrak{k}_x x \\ \xi_1^{\text{aII}} &= e^{-p(x-a)} \sin \mathfrak{k}_x a \\ \xi_1^{\text{aIII}} &= e^{+p(x+a)} \sin \mathfrak{k}_x a \end{aligned} \right\} \text{antisymm. Zustände} \quad (7)$$

Aus  $\int |\psi_1|^2 d^3 r = 1$  berechnet man die Normierungskonstante

$$|B_1|^2 = \frac{1}{F a} \left\{ 1 + \frac{1}{p a} \right\}^{-1} \approx \frac{1}{F a}, \text{ da } p \approx 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ und } a \gg 10^{-8} \text{ cm}$$

vorausgesetzt war.

Die Wellenzahlkomponente  $\mathfrak{k}_x$  unterliegt dabei den bzw. Quantenbedingungen:  $\frac{\cos \mathfrak{k}_x a}{\sin \mathfrak{k}_x a} = \pm \frac{\mathfrak{k}_x}{(\mu W)^{1/2}}$ . Dadurch werden die gebundenen Zustände diskret, und symmetrische wechseln mit antisymmetrischen ab. Aus der Quantenbedingung ergibt sich weiterhin, daß im  $\mathfrak{k}_x$ -Intervall  $\frac{2\pi}{2a}$  sich im Mittel je ein symmetrischer und ein antisymmetrischer Zustand befinden. Die Gesamtzahl der Zustände in der Volumeneinheit im Intervall  $d^3 \mathfrak{k}$  ist dann gegeben durch:

$$\frac{2 \cdot 2}{(2\pi)^3} d^3 \mathfrak{k} = \frac{1}{2\pi^3} d^3 \mathfrak{k}.$$

Für die freien Zustände findet man zu jedem Eigenwert von  $\mathfrak{k}_x^2 - \mu W$  zwei linear unabhängige Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums, als die wir die symmetrische und antisymmetrische Eigenfunktion wählen. Man erhält so eindeutig:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1^{\text{aI}} &= \cos \mathfrak{k}_x x \\ \xi_1^{\text{aII}} &= \cos \mathfrak{k}_x a \cdot \cos g(x-a) - \frac{\mathfrak{k}_x}{g} \sin \mathfrak{k}_x a \cdot \sin g(x-a) \\ \xi_1^{\text{aIII}} &= \cos \mathfrak{k}_x a \cdot \cos g(x+a) + \frac{\mathfrak{k}_x}{g} \sin \mathfrak{k}_x a \cdot \sin g(x+a) \end{aligned} \right\} \text{symmetr. Zustände} \quad \left. \begin{aligned} \xi_1^{\text{aI}} &= \sin \mathfrak{k}_x x \\ \xi_1^{\text{aII}} &= \sin \mathfrak{k}_x a \cdot \cos g(x-a) + \frac{\mathfrak{k}_x}{g} \cos \mathfrak{k}_x a \cdot \sin g(x-a) \\ \xi_1^{\text{aIII}} &= \sin \mathfrak{k}_x a \cdot \cos g(x+a) - \frac{\mathfrak{k}_x}{g} \cos \mathfrak{k}_x a \cdot \sin g(x+a) \end{aligned} \right\} \text{antisymm. Zustände} \quad (8)$$

Die Normierungskonstanten  $B_{\mathbf{r}}^s$  und  $B_{\mathbf{r}}^a$  der freien Zustände werden aus

$$\int \psi_{\mathbf{r}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \delta_{\mathbf{r}', \mathbf{r}} \delta_{\mathbf{r}', \mathbf{r}'} \delta_{\mathbf{r}', \mathbf{r}'} \delta_{\mathbf{r}', \mathbf{r}'} \quad \text{zu}$$

$$B_{\mathbf{r}}^s = B_{\mathbf{r}}^s = \left[ \frac{g \mathbf{r}}{\pi F (\mathbf{r}^2 - k_w^2 \cos^2 \mathbf{r}_x a)} \right]^{1/2} \quad k_w^2 = \mu W$$

$$B_{\mathbf{r}}^a = B_{\mathbf{r}}^a = \left[ \frac{g \mathbf{r}}{\pi F (\mathbf{r}^2 - k_w^2 \sin^2 \mathbf{r}_x a)} \right]^{1/2}$$

berechnet. (Appendix 1).

### Die Berechnung der Matricelemente

Bedingt durch die Symmetrie resp. Antisymmetrie der Anfangs- und Endzustände des Metallelektrons ergeben sich vier verschiedene Matricelemente:

$$U_{\mathbf{r}' \mathbf{r}, \mathbf{r}}^{ss} = \int \int \psi_{\mathbf{r}'}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{r}}^*(\mathbf{R}) U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{R}$$

$$U_{\mathbf{r}' \mathbf{r}, \mathbf{r}}^{sa} = \int \int \psi_{\mathbf{r}'}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{r}}^*(\mathbf{R}) U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{\mathbf{r}}^a(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{R}$$

$$\dots$$

Die Integration über den Raum des Primärelektrons ergibt für alle Matricelemente das gleiche:

$$\int \varphi_{\mathbf{r}}^* \varphi_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d^3 \mathbf{R} = \frac{e_0^2}{2\pi F} \int \frac{e^{i(\mathbf{R}-\mathbf{R}', \mathbf{R})}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} d^3 \mathbf{R} = \frac{2e_0^2 e^{i(\mathbf{R}, \mathbf{r})}}{F \cdot q^2}, \quad \vec{q} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'.$$

Damit wird:

$$U_{\mathbf{r}' \mathbf{r}, \mathbf{r}}^{ss} = \frac{2e_0^2}{q^2 F} B_{\mathbf{r}}^s \frac{1}{(aF)^{1/2}} \int \int e^{i(\mathbf{r}_y - \mathbf{r}'_y + q_y) y + i(\mathbf{r}_z - \mathbf{r}'_z + q_z) z} dy dz.$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{\mathbf{r}'}^{ss} \xi_{\mathbf{r}}^{ss} e^{i q_x x} dx = \frac{2 B_{\mathbf{r}}^s e_0^2}{(aF)^{1/2} q^2} \delta_0, \mathbf{r}_y - \mathbf{r}'_y + q_y \delta_0, \mathbf{r}_z - \mathbf{r}'_z + q_z \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{\mathbf{r}'}^{sa} \xi_{\mathbf{r}}^{sa} e^{i q_x x} dx.$$

Die Integration gelingt elementar und liefert:

$$U_{\mathbf{r}' \mathbf{r}, \mathbf{r}}^{ss} = \left[ \frac{e_0^2 B_{\mathbf{r}}^s}{q^2 (aF)^{1/2}} \left\{ \frac{\sin(\mathbf{r}_x + \mathbf{r}'_x + q_x) a}{\mathbf{r}_x + \mathbf{r}'_x + q_x} + \frac{\sin(\mathbf{r}_x + \mathbf{r}'_x - q_x) a}{\mathbf{r}_x + \mathbf{r}'_x - q_x} + \frac{\sin(\mathbf{r}_x - \mathbf{r}'_x + q_x) a}{\mathbf{r}_x - \mathbf{r}'_x + q_x} + \right. \right.$$

$$\left. + \frac{\sin(\mathbf{r}_x - \mathbf{r}'_x - q_x) a}{\mathbf{r}_x - \mathbf{r}'_x - q_x} \right\} + \frac{4 e_0^2 B_{\mathbf{r}}^s}{q^2 (aF)^{1/2}} \cdot \frac{\cos \mathbf{r}_x a}{(q^2 + p^2 - q_x^2)^2 + 4 p^2 q_x^2} \cdot$$

$$\cdot [2 q_x p [\sin q_x a \cdot (\mathbf{r}'_x \sin \mathbf{r}_x a - p \cos \mathbf{r}'_x a) + q_x \cos \mathbf{r}'_x a \cdot \cos q_x a] +$$

$$+ (q^2 + p^2 - q_x^2) \cdot [\cos q_x a \cdot (p \cos \mathbf{r}'_x a - \mathbf{r}'_x \sin \mathbf{r}'_x a) + q_x \cos \mathbf{r}'_x a \cdot \sin q_x a] \cdot$$

$$\cdot \delta_0, \mathbf{r}_y - \mathbf{r}'_y + q_y \delta_0, \mathbf{r}_z - \mathbf{r}'_z + q_z.$$

Wir schreiben dafür abgekürzt:

$$U_{\mathbf{r}' \mathbf{r}, \mathbf{r}}^{ss} = \frac{e_0^2 B_{\mathbf{r}}^s}{q^2 (aF)^{1/2}} \left\{ \frac{\sin \sigma_1 a}{\sigma_1} + \frac{\sin \sigma_2 a}{\sigma_2} + \frac{\sin \sigma_3 a}{\sigma_3} + \frac{\sin \sigma_4 a}{\sigma_4} + H^{ss} \right\} \cdot$$

$$\cdot \delta_0, \mathbf{r}_y - \mathbf{r}'_y + q_y \delta_0, \mathbf{r}_z - \mathbf{r}'_z + q_z$$

mit  $\sigma_1 = \mathfrak{t}_x + \mathfrak{t}'_x + q_x$ ,  $\sigma_2 = \mathfrak{t}_x + \mathfrak{t}'_x - q_x$ ,  $\sigma_3 = \mathfrak{t}_x - \mathfrak{t}'_x + q_x$ ,  $\sigma_4 = \mathfrak{t}_x - \mathfrak{t}'_x - q_x$  und bemerken, daß  $H^{ss}$  von der Integration außerhalb des Potentialtopfes herrührt.

Ebenso erhält man die drei übrigen Matricelemente:

$$U_{\mathfrak{r}'\mathfrak{r},\mathfrak{t}\mathfrak{t}}^{ss} = \frac{-e_0^2 B_{\mathfrak{t}_x}^2}{q^2 (aF)^{1/2}} \left\{ \frac{\sin \sigma_1 a}{\sigma_1} + \frac{\sin \sigma_2 a}{\sigma_2} - \frac{\sin \sigma_3 a}{\sigma_3} - \frac{\sin \sigma_4 a}{\sigma_4} + H^{ss} \right\} \delta \dots \delta \dots$$

$$U_{\mathfrak{r}'\mathfrak{r}',\mathfrak{t}\mathfrak{t}}^{ss} = \frac{-ie_0^2 B_{\mathfrak{t}_x}^2}{q^2 (aF)^{1/2}} \left\{ \frac{\sin \sigma_1 a}{\sigma_1} - \frac{\sin \sigma_2 a}{\sigma_2} + \frac{\sin \sigma_3 a}{\sigma_3} - \frac{\sin \sigma_4 a}{\sigma_4} + H^{ss} \right\} \delta \dots \delta \dots$$

$$U_{\mathfrak{r}\mathfrak{r}',\mathfrak{t}\mathfrak{t}}^{ss} = \frac{-ie_0^2 B_{\mathfrak{t}_x}^2}{q^2 (aF)^{1/2}} \left\{ \frac{\sin \sigma_1 a}{\sigma_1} - \frac{\sin \sigma_2 a}{\sigma_2} + \frac{\sin \sigma_3 a}{\sigma_3} - \frac{\sin \sigma_4 a}{\sigma_4} + H^{ss} \right\} \delta \dots \delta \dots$$

Wir haben nun die Quadrate der Matricelemente zu betrachten, z. B.

$$|U_{\mathfrak{r}'\mathfrak{r},\mathfrak{t}\mathfrak{t}}^{ss}|^2 = \frac{e_0^4 B_{\mathfrak{t}_x}^4}{q^4 a F} \left\{ \sum_{\nu=1}^4 \frac{\sin^2 \sigma_\nu a}{\sigma_\nu^2} + \sum_{\nu,\mu=1}^4 \frac{\sin \sigma_\nu a}{\sigma_\nu} \cdot \frac{\sin \sigma_\mu a}{\sigma_\mu} + 2 H^{ss} \sum_{\nu=1}^4 \frac{\sin \sigma_\nu a}{\sigma_\nu} + H^{ss^2} \right\} \delta_{0,\mathfrak{t}_y-\mathfrak{t}'_y+q_y} \delta_{0,\mathfrak{t}_z-\mathfrak{t}'_z+q_z}.$$

Benutzung der Relationen<sup>9)</sup>:

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 a t}{a t^2} = \pi \delta(t) \quad \text{und} \quad \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\sin a t}{t} = \pi \delta(t) \quad \text{liefert}$$

$$|U_{\mathfrak{r}'\mathfrak{r},\mathfrak{t}\mathfrak{t}}^{ss}|^2 = \frac{e_0^4 B_{\mathfrak{t}_x}^4}{q^4 F} \left\{ \pi \sum_{\nu=1}^4 \delta(\sigma_\nu) + \frac{\pi^2}{a} \sum_{\nu,\mu=1}^4 \delta(\sigma_\nu) \delta(\sigma_\mu) + 2 H^{ss} \cdot \frac{1}{a} \sum_{\nu=1}^4 \delta(\sigma_\nu) + \frac{H^{ss^2}}{a} \right\} \delta \dots \delta \dots$$

Das zweite Glied in der Klammer verschwindet von selbst, die beiden letzten Glieder sind für genügend großes  $a$  klein gegen das erste Glied, das also allein beträchtliche Beiträge zum Quadrat des Matricelementes liefert. Wir erhalten somit:

$$|U_{\mathfrak{r}'\mathfrak{r},\mathfrak{t}\mathfrak{t}}^{ss}|^2 = \frac{\pi e_0^4 B_{\mathfrak{t}_x}^4}{q^4 F} \sum_{\nu=1}^4 \delta(\sigma_\nu) \cdot \delta_{0,\mathfrak{t}_y-\mathfrak{t}'_y+q_y} \cdot \delta_{0,\mathfrak{t}_z-\mathfrak{t}'_z+q_z} = |U_{\mathfrak{r}'\mathfrak{r}',\mathfrak{t}\mathfrak{t}}^{ss}|^2$$

$$|U_{\mathfrak{r}\mathfrak{r}',\mathfrak{t}\mathfrak{t}}^{ss}|^2 = \frac{\pi e_0^4 B_{\mathfrak{t}_x}^4}{q^4 F} \sum_{\nu=1}^4 \delta(\sigma_\nu) \cdot \delta_{0,\mathfrak{t}_y-\mathfrak{t}'_y+q_y} \cdot \delta_{0,\mathfrak{t}_z-\mathfrak{t}'_z+q_z} = |U_{\mathfrak{r}'\mathfrak{r}',\mathfrak{t}\mathfrak{t}}^{ss}|^2.$$

<sup>9)</sup> Die Funktionen  $\frac{\sin^2 a t}{a t^2}$  bzw.  $\frac{\sin a t}{t}$  sind nur beträchtlich in einem Intervall  $\Delta t \approx \frac{1}{a} \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$  um den Nullpunkt. Da die das  $\sigma_\nu$  bildenden Größen  $\mathfrak{t}_x, \mathfrak{t}'_x, q_x$  von der Größenordnung  $10^8 \text{ cm}^{-1}$  sind, ist die benutzte Darstellung der auftretenden Funktionen durch  $\delta$ -Funktionen berechtigt.

Das Matricelement in der Übergangswahrscheinlichkeit liefert uns also nicht gleichzeitig erfüllbare „Impulssätze“ in  $x$ -Richtung, von denen jeweils einer befriedigt sein muß, um den fraglichen Stoßprozeß zu ermöglichen<sup>10</sup>:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \mathfrak{k}_x + \mathfrak{k}'_x + q_x = 0, \\ \sigma_2 &= \mathfrak{k}_x + \mathfrak{k}'_x - q_x = 0, \\ \sigma_3 &= \mathfrak{k}_x - \mathfrak{k}'_x + q_x = 0, \\ \sigma_4 &= \mathfrak{k}_x - \mathfrak{k}'_x - q_x = 0.\end{aligned}$$

Dazu kommt je ein „Impulssatz“ für die  $y$ - und  $z$ -Richtungen:

$$\begin{aligned}\mathfrak{k}_y - \mathfrak{k}'_y + q_y &= 0, \\ \mathfrak{k}_z - \mathfrak{k}'_z + q_z &= 0.\end{aligned}$$

Explizit lauten unsere Matricelemente in zusammengefaßter Schreibweise:

$$\left| U_{\mathfrak{k}'\mathfrak{R}',\mathfrak{k}\mathfrak{R}}^a \right|^2 = \frac{e_0^4 g \mathfrak{k}_x \delta_{\mathfrak{R}'_y, \mathfrak{R}_y + \mathfrak{k}_y - \mathfrak{k}'_y} \cdot \delta_{\mathfrak{R}'_z, \mathfrak{R}_z + \mathfrak{k}_z - \mathfrak{k}'_z}}{F^2 |\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'|^4 \left( \mathfrak{k}_x^2 - k_w^2 \cos^2 \mathfrak{k}_x a \right)} \sum_{\nu=1}^4 \delta(\sigma_\nu).$$

Vom Symmetriecharakter des Anfangszustandes ist das Matricelement unabhängig. Um die offensichtlich unwesentliche Abhängigkeit von  $a$  loszuwerden, mitteln wir nach dem Vorgang von Bethe<sup>8</sup>) über eine Periode der trigonometrischen Funktionen:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\mathfrak{k}_x^2 - k_w^2 \cos^2 \mathfrak{k}_x a} &= \frac{\mathfrak{k}_x}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{da}{\mathfrak{k}_x^2 - k_w^2 \cos^2 \mathfrak{k}_x a} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi}{\mathfrak{k}_x^2 - k_w^2 \cos^2 \xi} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi}{\mathfrak{k}_x^2 (2 - k_w^2 \sin^2 \xi)} = \frac{1}{2\pi \mathfrak{k}_x^2} \cdot \frac{-1}{(1 - \frac{k_w^2}{\mathfrak{k}_x^2})^{1/2}} \operatorname{arc} \cotg \left[ \left( 1 - \frac{k_w^2}{\mathfrak{k}_x^2} \right)^{1/2} \operatorname{tg} \xi \right] \Big|_0^{2\pi} = \\ &= \frac{1}{(\mathfrak{k}_x^2 - k_w^2)^{1/2} \mathfrak{k}_x} = \frac{1}{g \mathfrak{k}_x}.\end{aligned}$$

Unser Matricelement erhält damit die endgültige Form:

$$\left| U_{\mathfrak{k}'\mathfrak{R}',\mathfrak{k}\mathfrak{R}}^a \right|^2 = \frac{e_0^4 \delta_{\mathfrak{R}'_y, \mathfrak{R}_y + \mathfrak{k}_y - \mathfrak{k}'_y} \cdot \delta_{\mathfrak{R}'_z, \mathfrak{R}_z + \mathfrak{k}_z - \mathfrak{k}'_z}}{F^2 |\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'|^4} \sum_{\nu=1}^4 \delta(\sigma_\nu) = |U_{\mathfrak{k}'\mathfrak{R}',\mathfrak{k}\mathfrak{R}}|^2.$$

Einsetzen in (5) liefert für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$P_{\mathfrak{k}\mathfrak{R}}(\mathfrak{k}', \mathfrak{R}') = \frac{2\pi e_0^4 \delta_{\mathfrak{R}'_y, \mathfrak{R}_y + \mathfrak{k}_y - \mathfrak{k}'_y} \cdot \delta_{\mathfrak{R}'_z, \mathfrak{R}_z + \mathfrak{k}_z - \mathfrak{k}'_z}}{\hbar F^2 |\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'|^4} \sum_{\nu=1}^4 \delta(\sigma_\nu) \delta(E_{\mathfrak{k}'\mathfrak{R}'} - E_{\mathfrak{k}\mathfrak{R}}). \quad (9)$$

### Integration über die Endzustände

Indem wir (9) in (4) einsetzen und zunächst über  $\mathfrak{R}'$  integrieren, erhalten wir vom Term  $\nu = 1$ :<sup>11</sup>)

$$\begin{aligned}P_{\mathfrak{k}\mathfrak{R}}^{(1)} &= 2 \int d\mathfrak{k}'_x \sum_{\mathfrak{k}'_y, \mathfrak{k}'_z} \frac{2\pi e_0^4}{\hbar F^2 [(\mathfrak{k}_x + \mathfrak{k}_x')^2 + (\mathfrak{k}_y - \mathfrak{k}'_y)^2 + (\mathfrak{k}_z - \mathfrak{k}'_z)^2]} \cdot \\ &\cdot \delta \left\{ \frac{1}{\mu} [\mathfrak{k}^2 + (\mathfrak{R} + \mathfrak{k} - \mathfrak{k}')^2 - \mathfrak{k}^2 - \mathfrak{R}^2] \right\}.\end{aligned}$$

<sup>10</sup>) Ist keiner dieser Impulssätze erfüllt, so müßten die dann nicht verschwindenden vernachlässigten Größen  $H$  ins Spiel kommen. Die mit diesen berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten sind jedoch klein gegen die obigen, so daß solche Prozesse keinen wesentlichen Beitrag zur Ausbeute liefern.

<sup>11</sup>) Der Faktor 2 vor dem Integral rührt von der zweifachen Entartung der Endzustände her.



Dabei ist definiert:

$$\underline{l} = (-l_x, l_y, l_z).$$

Durch Verwandlung der Summe in ein Integral ergibt sich weiter<sup>12)</sup>:

$$P_{1\#}^{(1)} = \frac{\mu e_0^4}{\pi \hbar F} \cdot \int_{k_w}^{\infty} d l'_x \int_{-\infty}^{+\infty} d l'_y d l'_z \frac{\delta(2[l' - \frac{1}{2}(-\mathfrak{R} + \underline{l})]^2 - 2\mathfrak{R}l' - \frac{1}{2}(\mathfrak{R} - l')^2)}{|l' - \underline{l}|^4} =$$

$$= \frac{\mu e_0^4}{2\pi \hbar F} \int_{k_w}^{\infty} d l'_x \int_{-\infty}^{+\infty} d l'_y d l'_z \frac{\delta[|l' - m_1|^2 - \varrho_1^2]}{|l' - \underline{l}|^4}$$

mit den Abkürzungen

$$m_1 = \frac{1}{2}(-\mathfrak{R} + \underline{l}_-), \quad \varrho_1 = \frac{1}{2}|\mathfrak{R} - \underline{l}|.$$

Die Integration im  $l'$ -Raum erfolgt also nur auf gewissen durch  $m_1$  und  $\varrho_1$  festgelegten „Energie-Impuls-Kugeln“, die durch den Anfangszustand  $\underline{l}$ ,  $\mathfrak{R}$  für jeden Impulssatz  $\sigma_i = 0$  eindeutig gegeben sind. (Abb. 2).

Mit der Substitution  $l' - m_1 = \underline{x}$  wird

$$P_{1\#}^{(1)} = \frac{\mu e_0^4}{2\pi \hbar F} \int_{k_w - m_{1x}}^{\infty} d x_x \int_{-\infty}^{+\infty} d x_y d x_z \frac{\delta(x^2 - \varrho_1^2)}{|-\underline{x}_- - m_1 - \underline{l}|^4}$$

$$= \frac{\mu e_0^4}{4\pi \hbar F \varrho_1 k_w - m_{1x}} \int_{k_w - m_{1x}}^{\infty} d x_x \int_{-\infty}^{+\infty} d x_y d x_z \frac{\delta(x + \varrho_1) + \delta(x - \varrho_1)}{|-\underline{x}_- - m_1 - \underline{l}|^4}$$

$$= \frac{\mu e_0^4}{4\pi \hbar F \varrho_1 k_w - m_{1x}} \int_{k_w - m_{1x}}^{\infty} x^2 d x \int_0^{2\pi} d \varphi \int_0^{\vartheta_0^{(1)}} \sin \vartheta d \vartheta \frac{\delta(x - \varrho_1)}{|-\underline{x}_- - m_1 - \underline{l}|^4}$$

$$= \frac{\mu e_0^4}{4\pi \hbar F} \varrho_1 \int_0^{2\pi} d \varphi \int_0^{\vartheta_0^{(1)}} \frac{\sin \vartheta d \vartheta}{|-\underline{x}_- - m_1 - \underline{l}|^4}.$$

Die etwas umständliche Integration (App. 2) liefert schließlich:

$$P_{1\#}^{(1)} = \frac{\mu e_0^4}{16 \hbar F \varrho_1^2} \frac{\sin^2 \vartheta_0^{(1)}}{(\cos \vartheta_0^{(1)} - \cos \vartheta^{(1)})^2}$$

$$\text{mit } \cos \vartheta^{(1)} = \frac{\varrho_{1x}}{\varrho_1}, \quad \varrho_1 = \frac{1}{2}(\mathfrak{R} - \underline{l}).$$

Die gleiche Rechnung ist für die übrigen drei Impulssätze durchzuführen, wobei nur jeweils über die entsprechenden Energie-Impuls-Kugeln zu integrieren ist. Die diese kennzeichnenden Parameter sind:

$$m_2 = \frac{1}{2}(+\mathfrak{R} + \underline{l}_-), \quad \varrho_2 = \frac{1}{2}|\mathfrak{R} + \underline{l}|,$$

$$m_3 = \frac{1}{2}(+\mathfrak{R} + \underline{l}), \quad \varrho_3 = \frac{1}{2}|\mathfrak{R} - \underline{l}|,$$

$$m_4 = \frac{1}{2}(-\mathfrak{R} + \underline{l}), \quad \varrho_4 = \frac{1}{2}|\mathfrak{R} + \underline{l}|.$$

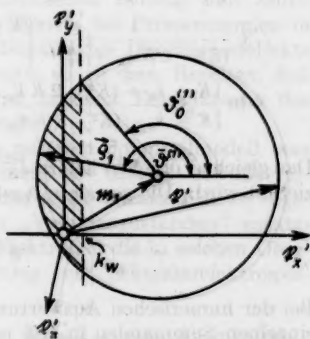


Abb. 2. Energie-Impuls-Kugel

<sup>12)</sup> Aus  $\sigma_1 = 0$  und  $q_x < 0$  (Energiesatz!) folgt notwendig, daß  $l'_x > 0$ . Wegen der Austrittsbedingung muß außerdem  $|l'_x| > (\mu W)^{1/2}$  sein. Damit ist die untere Integrationsgrenze für  $l'_x$  festgelegt.

Wir erhalten somit als Ergebnis der Integration über die Endzustände:

$$P_{12} = \frac{m e_0^4}{8 \hbar^2 F} \sum_{\nu=1}^4 \frac{\sin^2 \theta_0^{(\nu)}}{(\cos \theta_0^{(\nu)} - \cos \bar{\theta}^{(\nu)})^2} \rho_{\nu}^2.$$

### Integration über die Anfangszustände

Nach (3) haben wir schließlich noch zu berechnen:

$$\int P_{12} f_0(t) d^3 t.$$

Beschränken wir uns wie üblich auf  $T = 0^\circ K$ , so erhalten wir:

$$f_0(t) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi^2} & \text{für } k^2 \leq k_0^2 \\ 0 & k^2 > k_0^2 \end{cases}$$

Mit

$$\frac{\sin^2 \theta_0^{(1)}}{\rho_1^2 (\cos \theta_0^{(1)} - \cos \bar{\theta}^{(1)})^2} = \frac{8 \left[ \frac{1}{4} k_0^2 - k_w^2 + K t_w + k_w (K - t_w) \right]}{(k_w + t_w)^2 [(K + t_w)^2 + k_0^2]^{1/2}}, \quad k_0^2 = t_w^2 + k_z^2,$$

wird:

$$\int P_{12}^{(1)} f_0(t) d^3 t = \frac{m e_0^4}{\pi^2 \hbar^2 F} \int_0^{k_0} \frac{d t_w}{(k_w + t_w)^2} \int_0^{(k_0^2 - t_w^2)^{1/2}} k_z \frac{\frac{1}{4} k_0^2 - k_w^2 + K t_w + k_w (K - t_w)}{[(K + t_w)^2 + k_0^2]^{1/2}} d k_z.$$

Die umfangreichen Integrationen ergeben (App. 3)

$$\begin{aligned} J_S^{(1)} = \frac{1}{2} F d_s \int P_{12}^{(1)} f_0(t) d^3 t &= \frac{m e_0^4 d_s}{2 \pi^2 \hbar^2} \left\{ \ln \frac{K (k_0 + k_w)^{1/2}}{k_z^{1/2} (K + k_0)} + \right. \\ &+ \frac{1}{4K} [K + k_0 - (K^2 + k_0^2)^{1/2}] - \frac{1}{2} \frac{k_0 (K - k_w)}{k_w (k_0 + k_w)} + \\ &+ \left( \frac{1}{4} k_0^2 + \frac{1}{4} k_w^2 + \frac{1}{2} K^2 - K k_w \right) \cdot \frac{(k_0 + k_w) (K^2 + k_0^2)^{1/2} - k_w (K + k_0)}{k_w (k_0 + k_w) (K^2 - 2 K k_w + k_0^2)} + \\ &+ \frac{1}{(K^2 - 2 K k_w + k_0^2)^{1/2}} \left[ \frac{K \left( \frac{1}{4} k_0^2 + \frac{1}{4} k_w^2 + \frac{1}{2} K^2 - K k_w \right) - \frac{1}{2} k_w}{K^2 - 2 K k_w + k_0^2} \right] \\ &\cdot \ln \frac{[K + k_0 + (K^2 - 2 K k_w + k_0^2)^{1/2}] [(K^2 + k_0^2)^{1/2} - (K^2 - 2 K k_w + k_0^2)^{1/2}]}{[K + k_0 - (K^2 - 2 K k_w + k_0^2)^{1/2}] [(K^2 + k_0^2)^{1/2} + (K^2 - 2 K k_w + k_0^2)^{1/2}]} \Big\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Das gleiche Vorgehen liefert  $J_S^{(2)}, J_S^{(3)}, J_S^{(4)}$ , auf deren explizite Angabe hier verzichtet wird. Die gesuchte Ausbeute  $\delta$  erhält man jetzt nach (1) und (2):

$$\delta = \frac{2 \pi m}{\hbar K} \sum_{\nu=1}^4 J_S^{(\nu)}.$$

Bei der numerischen Auswertung dieser Formel, die wegen der Kleinheit der einzelnen Summanden in (10) recht mühsam ist, wurde statt dessen

$$\delta = \frac{8 \pi m}{\hbar K} J_S^{(1)} = 4 \frac{d_s}{\pi a_0^2} \cdot \frac{1}{K} \{ \dots \} \quad (a_0 = \text{Bohr-Radius}) \quad (11)$$

benutzt.

## Diskussion

Abb. 3 zeigt das Ergebnis der numerischen Ausrechnung von (11) für die beiden Metalle Silber und Kalium. Die Austrittstiefe  $d_s$  der Sekundärelektronen wurde einheitlich zu  $10^{-6}$  cm angenommen. Diese Größenordnung erscheint durch Ausbeutemessungen bei schiefen Einfall<sup>13)</sup> und bei Aufdampfschichten<sup>14)</sup> gerechtfertigt.

Bei Primärenergien, die kleiner sind, als die der maximalen Ausbeute entsprechenden, hat man eigentlich an Stelle von  $d_s$  die Eindringtiefe  $d_p$  der Primärelektronen zu benutzen, wobei gilt:  $d_p < d_s$ . Unsere mit  $d_s$  berechnete Ausbeutekurve für Silber ( $E_{p, \max}^0 \approx 800$  eV) stellt demnach eine obere Grenze für den Oberflächeneffekt dar. Aus demselben Grund kann bei keinem Metall ein Maximum der Ausbeute resultieren.

Als wichtigstes Ergebnis der Rechnungen ergibt sich nun aus Abb. 3 deutlich: Der durch unser Metallmodell (Abb. 1) beschriebene „Oberflächeneffekt“ kann allenfalls bei Energien nicht viel größer als 100 eV, von wo ab die

Störungsmethode etwa gelten wird, einen merklichen Beitrag zum Emissionseffekt liefern, so z. B. bei K etwa 30 %. Bereits bei Primärenergien in der Größenordnung von 500 eV dürfte der Beitrag des Oberflächeneffekts praktisch zu vernachlässigen sein. Wir gelangen so zu dem Resultat, daß Wjatskin qualitativ und quantitativ zu einer falschen Einschätzung des Oberflächeneffekts der Sekundäremission gelangte.

In dem der vorliegenden Arbeit zugrunde gelegten Potentialmodell war auf eine Berücksichtigung des periodischen Anteils des Gitters bewußt verzichtet worden. Die Berücksichtigung desselben führt bekanntlich zu sogenannten Oberflächentermen<sup>15)</sup>, die neben den „Volumenzuständen“ zusätzlich auftreten. Der Gedanke liegt nahe, daß Elektronen die in solchen Oberflächenzuständen gebunden sind, einen Beitrag zur Sekundärelektronenausbeute liefern.

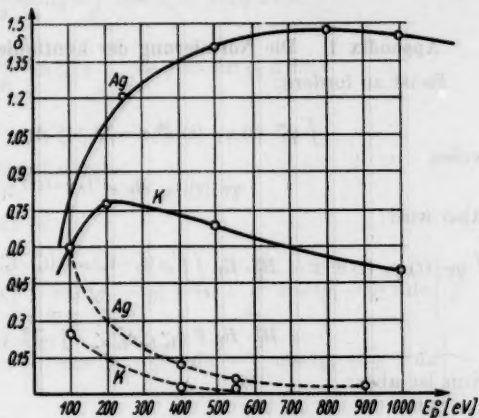


Abb. 3. Ausbeutediagramm

— experimentell; --- Oberflächeneffekt;  
 Ag:  $k_0 = 1,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k_w = 1,7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ;  
 K:  $k_0 = 0,7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k_w = 1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$

<sup>13)</sup> H. Bruining, Secondary Electron Emission, Pergamon Press, London (1954), S. 100.

<sup>14)</sup> N. D. Morgulis u. N. G. Nachodkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 94, 1029 (1954); übersetzt in „Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion“, Bd. 5, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1956.

<sup>15)</sup> I. Tamm, Physik. Z. Sowj. 1, 733 (1932).

Die detaillierte Berechnung der Emission aus den Oberflächentermen führt auf Ausdrücke, die den beim Potentialtopf auftretenden sehr ähnlich sind (das Oberflächenelektron ist im wesentlichen im Bereich einer Gitterkonstanten hinter der Oberfläche lokalisiert). Man erhält eine Ausbeute von

$$\delta \approx 10^{-2}$$

bei Kalium. Die Oberflächenterme können also zur Erklärung des Phänomens der Sekundärelektronenemission ebenfalls nicht herangezogen werden.

### Appendix 1. Die Normierung der kontinuierlichen Eigenfunktionen

Es ist zu fordern:

$$\int \psi_{r'}^*(r) \psi_r(r) d^3 r = \delta_{r'_y r_y} \delta_{r'_z r_z} \delta(r'_x - r_x), \quad (A 1)$$

wobei

$$\psi_r(r) = B_r e^{i(t_y y + t_z z)} \xi_r(x).$$

Also wird:

$$\begin{aligned} \int \psi_{r'}^*(r) \psi_r(r) d^3 r &= B_{r'}^* B_r \iint_F e^{i(t'_y - t_y)y + i(t'_z - t_z)z} dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{r'}^*(x) \xi_r(x) dx = \\ &= B_{r'}^* B_r F \delta_{t'_y t_y} \delta_{t'_z t_z} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{r'}^*(x) \xi_r(x) dx. \end{aligned} \quad (A 2)$$

Nun ist aber:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{r'}^*(x) \xi_r(x) dx = \int_{-\infty}^0 \xi_{r'}^*(x) \xi_r(x) dx + \int_0^{+\infty} \xi_{r'}^*(x) \xi_r(x) dx$$

und sowohl für die symmetrische als auch für die antisymmetrische Funktion gilt:

$$\int_{-\infty}^0 \xi_{r'}^*(x) \xi_r(x) dx = - \int_{+\infty}^0 \xi_{r'}^*(-x) \xi_r(-x) dx = \int_0^{+\infty} \xi_{r'}^*(x) \xi_r(x) dx.$$

Also ist

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{r'}^*(x) \xi_r(x) dx &= 2 \int_0^{+\infty} \xi_{r'}^*(x) \xi_r(x) dx = \\ &= 2 \int_0^a \xi_{r'}^{I*}(x) \xi_r^I(x) dx + 2 \int_a^{+\infty} \xi_{r'}^{II*}(x) \xi_r^{II}(x) dx = \\ &= 2 \int_0^a \xi_{r'}^{I*}(x) \xi_r^I(x) dx + 2 \int_0^{+\infty} \xi_{r'}^{II*}(x+a) \xi_r^{II}(x+a) dx. \end{aligned}$$

Indem wir hierin (8) einsetzen, erhalten wir:

(A 3)

$$\int_0^a \xi_{r'}^{II*}(x) \xi_r^{II}(x) dx = \int_0^a \cos t'_x x \cdot \cos t_x x dx = \frac{1}{2} \left( \frac{\sin(t'_x + t_x)a}{t'_x + t_x} + \frac{\sin(t'_x - t_x)a}{t'_x - t_x} \right)$$

und

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \xi_{\Gamma''}^{II*}(x+a) \xi_{\Gamma'}^{II}(x+a) dx &= \cos \Gamma_x'' a \cdot \cos \Gamma_x' a \int_0^\infty \cos g_1 x \cdot \cos g x dx + \\ &+ \frac{\Gamma_x'' \Gamma_x'}{g_1 g} \sin \Gamma_x'' a \cdot \sin \Gamma_x' a \int_0^\infty \sin g_1 x \cdot \sin g x dx - \\ &- \cos \Gamma_x'' a \cdot \frac{\Gamma_x'}{g} \sin \Gamma_x' a \int_0^\infty \cos g_1 x \cdot \sin g x dx - \\ &- \cos \Gamma_x' a \cdot \frac{\Gamma_x''}{g_1} \sin \Gamma_x'' a \int_0^\infty \cos g x \cdot \sin g_1 x dx, \end{aligned}$$

wobei

$$\Gamma_x''^2 - k_w^2 = g_1^2.$$

Eine einfache Umformung ergibt daraus:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \xi_{\Gamma''}^{II*}(x+a) \xi_{\Gamma'}^{II}(x+a) dx &= \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \cos \Gamma_x'' a \cdot \cos \Gamma_x' a \left[ \int_0^\infty \cos (g_1 + g) x dx + \int_0^\infty \cos (g_1 - g) x dx \right] + \right. \\ &+ \frac{\Gamma_x'' \Gamma_x'}{g_1 g} \sin \Gamma_x'' a \cdot \sin \Gamma_x' a \left[ \int_0^\infty \cos (g_1 - g) x dx - \int_0^\infty \cos (g_1 + g) x dx \right] - \\ &- \cos \Gamma_x'' a \cdot \frac{\Gamma_x'}{g} \sin \Gamma_x' a \left[ \int_0^\infty \sin (g_1 + g) x dx - \int_0^\infty \sin (g_1 - g) x dx \right] - \\ &\left. - \cos \Gamma_x' a \cdot \frac{\Gamma_x''}{g_1} \sin \Gamma_x'' a \left[ \int_0^\infty \sin (g_1 + g) x dx + \int_0^\infty \sin (g_1 - g) x dx \right] \right\}. \end{aligned}$$

Mit

$$\int_0^\infty \cos t x dx = \frac{1}{2} \int_0^\infty \{e^{itx} + e^{-itx}\} dx = \frac{2\pi}{2} \{\delta_+(t) + \delta_-(t)\} = \pi \delta(t)$$

und

$$\int_0^\infty \sin t x dx = \frac{1}{2i} \int_0^\infty \{e^{itx} - e^{-itx}\} dx = \frac{2\pi}{2i} \{\delta_+(t) - \delta_-(t)\} = \frac{2\pi}{2i} \left(-\frac{1}{i\pi t}\right) = \frac{1}{t}$$

wird das zu

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \xi_{\Gamma''}^{II*}(x+a) \xi_{\Gamma'}^{II}(x+a) dx &= \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \cos \Gamma_x'' a \cdot \cos \Gamma_x' a + \frac{\Gamma_x'' \Gamma_x'}{g_1 g} \sin \Gamma_x'' a \cdot \sin \Gamma_x' a \right\} \pi \delta(g_1 - g) + \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \cos \Gamma_x'' a \cdot \cos \Gamma_x' a - \frac{\Gamma_x'' \Gamma_x'}{g_1 g} \sin \Gamma_x'' a \cdot \sin \Gamma_x' a \right\} \pi \delta(g_1 + g) - \\ &- \frac{1}{2} \left\{ \cos \Gamma_x'' a \cdot \frac{\Gamma_x'}{g} \sin \Gamma_x' a + \cos \Gamma_x' a \cdot \frac{\Gamma_x''}{g_1} \sin \Gamma_x'' a \right\} \frac{1}{g_1 + g} + \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \cos \Gamma_x'' a \cdot \frac{\Gamma_x'}{g} \sin \Gamma_x' a - \cos \Gamma_x' a \cdot \frac{\Gamma_x''}{g_1} \sin \Gamma_x'' a \right\} \frac{1}{g_1 - g}. \end{aligned} \quad (\text{A } 4)$$

Wegen  $g, g_1 > 0$  verschwindet der Term mit  $\delta(g_1 + g)$  identisch. Da sich, wie man ohne weiteres sieht, die drei die  $\delta$ -Funktionen nicht enthaltenden Glieder in (A 3) und (A 4) gegenseitig kompensieren, hat man nach (A 1) und (A 4):

$$F B_{t_x}^{*2} B_{t_x}^{*2} \cdot \frac{1}{g_1 \cdot g} (g_1 g \cos t_x'' a \cdot \cos t_x' a + t_x'' t_x' \sin t_x'' a \cdot \sin t_x' a) \pi \delta(g_1 - g) = \\ = \delta(t_x'' - t_x').$$

Indem wir  $dg_1 = \frac{t_x'}{(t_x'^2 - t_x'^2)^{1/2}} dt_x''$  beachten, erhalten wir daraus durch Integration:

$$F \pi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{g_1 g} \{g_1 g \cos(g_1^2 + k_w^2)^{1/2} a \cdot \cos(g^2 + k_w^2)^{1/2} a + \\ + (g_1^2 + k_w^2)^{1/2} (g^2 + k_w^2)^{1/2} \sin(g_1^2 + k_w^2)^{1/2} a \cdot \sin(g^2 + k_w^2)^{1/2} a\} \delta(g_1 - g) dg_1 = \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{B_{t_x}^{*2} B_{t_x}^{*2} (t_x'^2 - k_w^2)^{1/2}} \delta(t_x'' - t_x') dt_x''$$

oder

$$\pi F \left\{ \cos^2(g^2 + k_w^2)^{1/2} a + \frac{g^2 + k_w^2}{g^2} \sin^2(g^2 + k_w^2)^{1/2} a \right\} = \frac{1}{|B_{t_x}^{*2}|^2 (t_x'^2 - k_w^2)^{1/2}}$$

d. h.

$$B_{t_x}^{*2} = \left\{ \frac{g t_x'}{\pi F (t_x'^2 - k_w^2 \cos^2 t_x' a)} \right\}^{1/2}.$$

Ebenso berechnet sich

$$B_{t_x}^{*2} = \left\{ \frac{g t_x'}{\pi F (t_x'^2 - k_w^2 \sin^2 t_x' a)} \right\}^{1/2}.$$

## Appendix 2

Es ist zu berechnen<sup>16)</sup>

$$I = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\vartheta_0} \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{|-\vec{x}_- - \vec{m}_- + \vec{t}|^4}.$$

Zunächst gilt:

$$\vec{t} - \vec{m}_- = \vec{t} - \frac{1}{2}(-\vec{x}_- + \vec{t}) = \frac{1}{2}(\vec{t} - \vec{x}_-) = -\vec{\varrho}.$$

Andererseits hat man als Vektorkomponenten von  $\vec{x}$  und  $\vec{\varrho}$  (Def. von  $\bar{\vartheta}, \varphi$ ):

$$\vec{x} = \{x \cos \vartheta, x \sin \vartheta \cos \varphi, x \sin \vartheta \sin \varphi\}$$

$$\vec{\varrho} = \{\varrho \cos \bar{\vartheta}, \varrho \sin \bar{\vartheta} \cos \bar{\varphi}, \varrho \sin \bar{\vartheta} \sin \bar{\varphi}\}$$

mit  $x$  als Polarachse (Abb. 2).

Mit der Definition von  $\vec{x}_-$ :

$$\vec{x}_- = \{-x \cos \vartheta, x \sin \vartheta \cos \varphi, x \sin \vartheta \sin \varphi\}$$

<sup>16)</sup> Wir lassen in der folgenden Rechnung den Index (1) stets fort.



können wir berechnen:

$$\begin{aligned} |-\vec{x}-m-\vec{t}|^2 &= |-\vec{x}-\vec{q}|^2 = x^2 + q^2 + 2(\vec{x}, \vec{q}) = \\ &= x^2 + q^2 + 2xq[-\cos\vartheta\cos\bar{\vartheta} + \sin\vartheta\sin\bar{\vartheta}(\cos\varphi\cos\bar{\varphi} + \sin\varphi\sin\bar{\varphi})] = \\ &= 2q^2 + 2q^2(-\cos\vartheta\cos\bar{\vartheta} + \sin\vartheta\sin\bar{\vartheta}\cos(\varphi-\bar{\varphi})), \\ \text{da ja } x &= q. \end{aligned}$$

Das Integral wird deshalb:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\vartheta_0} \frac{\sin\vartheta d\vartheta}{[2q^2 + 2q^2(-\cos\vartheta\cos\bar{\vartheta} + \sin\vartheta\sin\bar{\vartheta}\cos(\varphi-\bar{\varphi}))]^2} = \\ &= \frac{1}{4q^4} \int_0^{\vartheta_0} \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{[1 - \cos\vartheta\cos\bar{\vartheta} + \sin\vartheta\sin\bar{\vartheta}\cos(\varphi-\bar{\varphi})]^2}. \end{aligned}$$

Mit den Abkürzungen

$$1 - \cos\vartheta\cos\bar{\vartheta} = \alpha_0, \quad \sin\vartheta\sin\bar{\vartheta} = \beta_0$$

berechnen wir zunächst:

$$\int \frac{d\varphi}{[\alpha_0 + \beta_0 \cos(\varphi - \bar{\varphi})]^2} = \frac{1}{\alpha_0^2 - \beta_0^2} \left[ -\frac{\alpha_0 \sin\varphi}{\alpha_0 + \beta_0 \cos\varphi} + \alpha_0 \int \frac{d\varphi}{\alpha_0 + \beta_0 \cos\varphi} \right].$$

Wir haben uns noch von  $\alpha_0^2 - \beta_0^2 \neq 0$  zu überzeugen.

Es gilt:  $\alpha_0^2 - \beta_0^2 = (\cos\vartheta - \cos\bar{\vartheta})^2$  und wir beweisen, daß stets  $\vartheta \neq \bar{\vartheta}$ .  
Es war ja:

$$\cos\bar{\vartheta} = \frac{q_x}{q}, \quad \cos\vartheta_0 = -[m_x - k_w] \frac{1}{q} \quad (\text{Abb. 2}).$$

Mit  $m = \frac{1}{2}(-\mathfrak{K} + \mathfrak{t})$  wird  $m_x = \frac{1}{2}(-\mathfrak{K}_x - \mathfrak{t}_x) = \frac{1}{2}(K - \mathfrak{t}_x)$

und aus  $\vec{q} = \frac{1}{2}(\mathfrak{K} - \mathfrak{t})$  folgt  $q_x = \frac{1}{2}(\mathfrak{K}_x - \mathfrak{t}_x) = -\frac{1}{2}(K + \mathfrak{t}_x)$ .

Damit wird aber:

$$\frac{\cos\bar{\vartheta}}{\cos\vartheta_0} = \frac{-q_x}{m_x - k_w} = \frac{\frac{1}{2}(K + \mathfrak{t}_x)}{\frac{1}{2}(K - \mathfrak{t}_x) - k_w} = \frac{K + \mathfrak{t}_x}{K - \mathfrak{t}_x - 2k_w} > 1$$

für beliebiges  $\mathfrak{t}_x$  ( $< k_w$ ), d. h.  $\cos\bar{\vartheta} > \cos\vartheta_0$  oder  $\bar{\vartheta} \neq \vartheta_0$ .

Da  $\cos\vartheta_0 < 0$ , folgt, daß auch  $\cos\bar{\vartheta} < 0$ .

Der Vektor  $\vec{q}$  weist also stets in dasjenige Gebiet der Kugeloberfläche, über das nicht integriert wird.

Unser Integral wird jetzt:

$$I = \frac{1}{4q^4} \int_0^{\vartheta_0} \frac{\alpha_0}{\alpha_0^2 - \beta_0^2} \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\alpha_0 + \beta_0 \cos\varphi}.$$

Wegen

$$\int \frac{d\varphi}{\alpha_0 + \beta_0 \cos\varphi} = \frac{2}{(\alpha_0^2 - \beta_0^2)^{1/2}} \operatorname{arctg} \left( \frac{(\alpha_0 - \beta_0)^{1/2} \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{(\alpha_0 + \beta_0)^{1/2}} \right)$$

hat man also

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\alpha_0 + \beta_0 \cos \varphi} = \frac{2}{(\alpha_0^2 - \beta_0^2)^{1/2}} \cdot \pi,$$

deshalb:

$$I = \frac{\pi}{2 \varrho^4} \int_0^{\vartheta_0} \frac{\alpha_0}{(\alpha_0^2 - \beta_0^2)^{1/2}} \sin \vartheta \, d\vartheta = \frac{\pi}{2 \varrho^4} \int_0^{\vartheta_0} \frac{1 - (\cos \vartheta \cos \bar{\vartheta}) \sin \vartheta \, d\vartheta}{(\cos \vartheta - \cos \bar{\vartheta})^2}.$$

Mit Hilfe der Substitution  $\cos \vartheta = x$  erhalten wir:

$$\begin{aligned} I &= \frac{\pi}{2 \varrho^4} \int_{\cos \vartheta_0}^1 \frac{dx}{(x - \cos \bar{\vartheta})^2} - \frac{\pi \cos \bar{\vartheta}}{2 \varrho^4} \int_{\cos \vartheta_0}^1 \frac{x \, dx}{(x - \cos \bar{\vartheta})^2} = \\ &= \frac{\pi}{2 \varrho^4} \left[ \left. \frac{-1}{2(x - \cos \bar{\vartheta})^2} \right|_{\cos \vartheta_0}^1 - \cos \bar{\vartheta} \left( \left. -\frac{1}{2} \frac{2x - \cos \bar{\vartheta}}{(x - \cos \bar{\vartheta})^2} \right) \right|_{\cos \vartheta_0}^1 \right] \\ &= \frac{\pi}{4 \varrho^4} \frac{\sin^2 \vartheta_0}{(\cos \vartheta_0 - \cos \bar{\vartheta})^2}. \end{aligned}$$

### Appendix 3

Es ist zu berechnen:

$$\int_0^{k_0} \frac{d\mathfrak{k}_x}{(k_w + \mathfrak{k}_x)^2} \int_0^{(k_0^2 - \mathfrak{k}_x^2)^{1/2}} k_0 \frac{\frac{1}{2} k_0^2 + [K \mathfrak{k}_x - k_w^2 + k_w (K - \mathfrak{k}_x)]}{[(K + \mathfrak{k}_x)^2 + k_0^2]^{3/2}} dk_0.$$

Wir führen zunächst die Integration über  $k_0$  aus:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4} \frac{(k_0^2 - \mathfrak{k}_x^2)^{1/2}}{\int_0^{k_0} \frac{k_0^2}{[(K + \mathfrak{k}_x)^2 + k_0^2]^{3/2}} dk_0 + [K \mathfrak{k}_x - k_w^2 + k_w (K - \mathfrak{k}_x)]} \\ &\cdot \int_0^{(k_0^2 - \mathfrak{k}_x^2)^{1/2}} \frac{k_0}{[(K + \mathfrak{k}_x)^2 + k_0^2]^{3/2}} dk_0 = \frac{1}{4} \frac{2(K + \mathfrak{k}_x)^2 + k_0^2}{[(K + \mathfrak{k}_x)^2 + k_0^2]^{3/2}} \\ &\cdot \left[ \frac{(k_0^2 - \mathfrak{k}_x^2)^{1/2}}{0} - [K \mathfrak{k}_x - k_w^2 + k_w (K - \mathfrak{k}_x)] \frac{1}{[(K + \mathfrak{k}_x)^2 + k_0^2]^{3/2}} \right]_{0}^{(k_0^2 - \mathfrak{k}_x^2)^{1/2}} = \\ &= \frac{\frac{1}{2} [2(K + \mathfrak{k}_x)^2 + k_0^2 - \mathfrak{k}_x^2] - [K \mathfrak{k}_x - k_w^2 + k_w (K - \mathfrak{k}_x)]}{[(K + \mathfrak{k}_x)^2 + k_0^2 - \mathfrak{k}_x^2]^{3/2}} - \frac{K + \mathfrak{k}_x}{2} + \\ &+ \frac{K \mathfrak{k}_x - k_w^2 + k_w (K - \mathfrak{k}_x)}{K + \mathfrak{k}_x}. \end{aligned}$$

Damit erhalten wir für unser Integral:

$$\begin{aligned} &\int_0^{k_0} \frac{\frac{1}{2} K^2 + \frac{1}{4} \mathfrak{k}_x^2 + \frac{1}{4} k_0^2 + k_w^2 - k_w (K - \mathfrak{k}_x)}{(k_w + \mathfrak{k}_x)^2 (K^2 + 2K \mathfrak{k}_x + k_0^2)^{1/2}} d\mathfrak{k}_x + \int_0^{k_0} \frac{K - k_w}{(K + \mathfrak{k}_x)(k_w + \mathfrak{k}_x)} d\mathfrak{k}_x - \\ &- \frac{1}{2} \int_0^{k_0} \frac{K + \mathfrak{k}_x}{(k_w + \mathfrak{k}_x)^2} d\mathfrak{k}_x. \end{aligned} \quad (\text{A } 5)$$

Weiterhin ist:

$$\int_0^{k_0} \frac{K + \mathfrak{f}_x}{(k_w + \mathfrak{f}_x)^2} d\mathfrak{f}_x = \int_{k_w}^{k_0 + k_w} \frac{\xi - k_w + K}{\xi^2} d\xi = \frac{(K - k_w) k_0}{(k_0 + k_w) k_w} + \ln \frac{k_0 + k_w}{k_w}$$

und:

$$\int_0^{k_0} \frac{K - k_w}{(K + \mathfrak{f}_x)(k_w + \mathfrak{f}_x)} d\mathfrak{f}_x = - \ln \frac{K + \mathfrak{f}_x}{k_w + \mathfrak{f}_x} \bigg|_0^{k_0} = \ln \frac{K(k_w + k_0)}{k_w(K + k_0)}.$$

Die beiden letzten Integrale in (A 5) eingesetzt ergeben zusammen:

$$- \frac{1}{2} \frac{(K - k_w) k_0}{(k_0 + k_w) k_w} + \ln \frac{K(k_0 + k_w)^{1/2}}{k_w^{1/2}(K + k_0)}.$$

Beim ersten Integral in (A 5) erhalten wir mit der Substitution

$$\mathfrak{f}_x + k_w = \xi$$

$$\int_{k_w}^{k_0 + k_w} \frac{\frac{1}{2} (\xi - k_w)^2 + k_w (\xi - k_w)}{\xi^2 [K^2 + k_0^2 + 2 K (\xi - k_w)]^{1/2}} d\xi + \left( \frac{1}{2} K^2 + \frac{1}{4} k_0^2 + \frac{k_w^2 - k_w K}{2} \right) \cdot$$

$$\int_{k_w}^{k_0 + k_w} \frac{d\xi}{\xi^2 [K^2 + k_0^2 + 2 K (\xi - k_w)]^{1/2}} = \left( \frac{1}{4} k_0^2 + \frac{1}{4} k_w^2 + \frac{1}{2} K^2 - K k_w \right) \cdot$$

$$\int_{k_w}^{k_0 + k_w} \frac{d\xi}{\xi^2 [K^2 - 2 K k_w + k_0^2 - 2 K \xi]^{1/2}} + \frac{k_w}{2} \int_{k_w}^{k_0 + k_w} \frac{d\xi}{\xi (K^2 - 2 K k_w + k_0^2 - 2 K \xi)^{1/2}} +$$

$$+ \frac{1}{4} \int_{k_w}^{k_0 + k_w} \frac{d\xi}{(K^2 - 2 K k_w + k_0^2 + 2 K \xi)^{1/2}}.$$

Das letzte Integral ist sofort auszuintegrieren:

$$\frac{1}{4 K} (K^2 - 2 K k_w + k_0^2 + 2 K \xi)^{1/2} \bigg|_{k_w}^{k_0 + k_w} = \frac{1}{4 K} [K + k_0 - (K^2 - k_0^2)^{1/2}].$$

Wegen

$$\begin{aligned} \int_{k_w}^{k_0 + k_w} \frac{d\xi}{\xi (\xi + A)^{1/2}} &= \frac{1}{A^{1/2}} \ln \frac{(\xi + A)^{1/2} - A^{1/2}}{(\xi + A)^{1/2} + A^{1/2}} \bigg|_{k_w}^{k_0 + k_w} = \\ &= \frac{1}{A^{1/2}} \ln \frac{[(k_0 + k_w + A)^{1/2} - A^{1/2}][(k_w + A)^{1/2} + A^{1/2}]}{[(k_0 + k_w + A)^{1/2} + A^{1/2}][(k_w + A)^{1/2} - A^{1/2}]} \end{aligned}$$

wird

$$\frac{k_w}{2} \int_{k_w}^{k_0 + k_w} \frac{d\xi}{\xi (K^2 - 2 K k_w + k_0^2 + 2 K \xi)^{1/2}} = \frac{k_w}{2} \frac{1}{(K^2 - 2 K k_w + k_0^2)^{1/2}} \cdot$$

$$\ln \frac{[K + k_0 - (K^2 - 2 K k_w + k_0^2)^{1/2}][(K^2 + k_0^2)^{1/2} + (K^2 - 2 K k_w + k_0^2)^{1/2}]}{[K + k_0 + (K^2 - 2 K k_w + k_0^2)^{1/2}][(K^2 + k_0^2)^{1/2} - (K^2 - 2 K k_w + k_0^2)^{1/2}]}.$$

Schließlich ist noch zu berechnen:

$$\begin{aligned} \int_{k_w}^{k_0+k_w} \frac{d\xi}{\xi^2 (A + 2K\xi)^{1/2}} &= 2K \int_{2Kk_w}^{2K(k_0+k_w)} \frac{d\eta}{\eta^2 (A + \eta)^{1/2}} = 2K \left[ -\frac{(A + \xi)^{1/2}}{A\xi} + \right. \\ &+ \frac{1}{2A^{1/2}} \ln \frac{(A + \xi)^{1/2} + A^{1/2}}{(A + \xi)^{1/2} - A^{1/2}} \Big]_{2Kk_w}^{2K(k_0+k_w)} = \frac{(K^2 + k_0^2)^{1/2} (k_0 + k_w) - (K + k_0) k_w}{(K^2 - 2Kk_w + k_0^2) k_w (k_0 + k_w)} + \\ &+ \frac{K}{(K^2 - 2Kk_w + k_0^2)^{3/2}} \cdot \ln \frac{[K + k_0 + (k^2 - 2Kk_w + k_0^2)^{1/2}] [(K^2 + k_0^2)^{1/2} - (K^2 - 2Kk_w + k_0^2)^{1/2}]}{[K + k_0 - (K^2 - 2Kk_w + k_0^2)^{1/2}] [(K^2 + k_0^2)^{1/2} + (K^2 - 2Kk_w + k_0^2)^{1/2}]} \end{aligned}$$

Damit ist die Formel (10) vollständig bewiesen.

Berlin, Institut für theoretische Physik der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Mai 1956.

# **Verhalten des Dunkelstromes von unfokussierten Sekundärelektronen-Vervielfachern mit $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathoden \*)**

Von F. Eckart

Mit 10 Abbildungen

## **Inhaltsübersicht**

Mit Netz- und Jalousie-Vervielfachern besonders hochisolierter Bauart wird bei sorgfältigem Aufbau des Systems und durch geeignete Präparation der Schichten die thermische Emission der  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathoden unmittelbar der Messung zugänglich. Im Temperaturbereich von  $+20$  bis  $+50^\circ\text{C}$  wird die Temperaturabhängigkeit der thermischen Emission gemessen und daraus ein mittlerer Wert für die thermische Austrittsarbeit von  $1,2\text{ eV}$  errechnet, der um etwa  $0,2\text{ eV}$  kleiner ist als der aus der lichtelektrischen Grenzwellenlänge des äußeren Photoeffektes ermittelte Wert der lichtelektrischen Grenzenergie. Die Unterschiede zwischen der aus optischen Absorptionsmessungen und aus lichtelektrischen Messungen ermittelten Aktivierungsenergien werden zu deuten versucht.

## **1. Einleitung**

Unfokussierte Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) bestehen aus Gittern, die bestimmte Querschnittsformen haben und in mehreren Stufen nacheinander angeordnet sind. Zwei besonders charakteristische Typen haben sich herausgebildet, und zwar die Netz- und die Jalousie-Vervielfacher. Die Vorteile sind:

Einfacher Aufbau auch bei vielstufigen SEV,  
geringe Empfindlichkeit gegen elektrische und magnetische Störfelder,  
hohes Auflösungsvermögen durch geringe Dimensionen der Gitter und geringe Gitterabstände,  
je nach dem Verwendungszweck können groß- oder kleinflächige Photokathoden benutzt werden.

Gegenüber den fokussierten SEV sind nachteilig:

der geringere elektronenoptische Wirkungsgrad, da nicht alle Sekundärelektronen zum nächsten Gitter abgesaugt werden

und

die Verluste durch geometrische Strahlverbreiterung.

Die Konkurrenzfähigkeit zu den fokussierten SEV hängt nur davon ab, in welchem Maße man die letztgenannten Nachteile vermeiden, und inwieweit

man die Eigenschaften, die die Nachweisempfindlichkeit begrenzen, beeinflussen kann.

Für den Nachweis von kleinsten Intensitäten bei Gleich- und Wechsellicht sowie bei Impulsbelichtungen spielt das Dunkelstromverhalten eine entscheidende Rolle. Bei technischen SEV setzt sich der Dunkelstrom zusammen aus:

dem temperaturabhängigen Isolationsstrom,  
dem temperaturunabhängigen Feldemissionsstrom,  
dem positiven Ionenstrom und  
der temperaturabhängigen thermischen Emission der Photokathode.

Die thermische Emission der Photokathode wird erst dann unmittelbar der Messung zugänglich, wenn alle anderen Anteile des Dunkelstromes zu vernachlässigen sind. Dies zu erreichen erfordert sowohl konstruktive als auch präparative Maßnahmen, über die bei Netzvervielfachern mit ultrarotempfindlichen (Ag)—Cs<sub>2</sub>O, Ag—Cs-Photokathoden bereits berichtet wurde<sup>1)</sup>.

Die thermische Emission der (Ag)—Cs<sub>2</sub>O, Ag—Cs-Photokathoden liegt um mindestens eine Zehnerpotenz höher als jene von Cs<sub>3</sub>Sb-Photokathoden. Um daher die thermische Emission von Cs<sub>3</sub>Sb-Photokathoden im Temperaturbereich von +20 bis +40° C der Messung zugänglich zu machen, sind wesentlich höhere Anforderungen an die Sorgfalt beim Aufbau und bei der Schichtpräparation zu stellen.

## 2. Aufbau und Herstellung von Gittervervielfachern

Aufgebaut wurden sowohl Netz- als auch Jalousie-Vervielfacher, und zwar die Netzvervielfacher mit (Ag)—Cs<sub>2</sub>O-Netzelektroden und die Jalousie-Vervielfacher mit AlMg-Dynoden. Bei beiden werden die einzelnen Stufen getrennt und hochisoliert ausgeführt (Abb. 1 und 2). Die Chromeisen-Durchführungsstifte sind in Höhe des Fußes auf einer Länge von etwa 25 mm mit Weichglas umwickelt und mit einer möglichst engen, mit dem Durchführungsteller verblasenen Kapillare versehen, die aber an keiner Stelle an der Glasbewicklung anliegen darf. Diese Durchführungen werden im Vervielfacherfuß eingeblasen. Die Glaskapillaren sind durch gut verrundete Nickelkappen in 0,5–1 mm Abstand abgedeckt. Die Anode ist dadurch besonders hochisoliert, daß an Stelle der Nickel-Abdeckkappe eine zweite Glaskapillare vorgesehen ist (vgl. Anodenausführung in Abb. 1 bzw. 2). Dadurch wird der Kriechweg zu den benachbarten Durchführungsstiften noch besonders wirksam erhöht.

Die Netzelektroden bestehen aus 50  $\mu$  Feinstsilberdraht von 3600 Maschen je cm<sup>2</sup>. Die Netze sind in einem Nickelring eingebördelt, der seinerseits mit den Trägerstiften aus CuNi verschweißt ist. Geschweißt wird unter Stickstoffatmosphäre, damit die Schweißstellen nicht anoxydieren. Der Abstand der einzelnen Netze beträgt etwa 2 mm, die Gesamthöhe des 12stufigen Systemaufbaus etwa 30 mm. Das grobmaschige Anodennetz hat von der kompakten Prallplatte in der Regel einen etwas kleineren Abstand.

Die Jalousie-Elektroden ( $\varnothing$  30 mm) aus 0,2 mm starkem AlMg-Blech mit etwa 4 % Mg werden mit Spezialwerkzeugen ausgestanzt und zusammen mit einem ebenfalls auf einem Nickelring aufepunkteten Wolframnetz ein-

<sup>1)</sup> F. Eckart, Ann. Physik 16, 322–330 (1955).



gebördelt. Das AlMg-Blech wird vor dem Stanzen gereinigt und im Stickstoffstrom mit Quarzsand gesandet. Das 8stufige System hat bei einem Dynodenabstand von etwa 2 mm eine Gesamthöhe von etwa 35 mm.

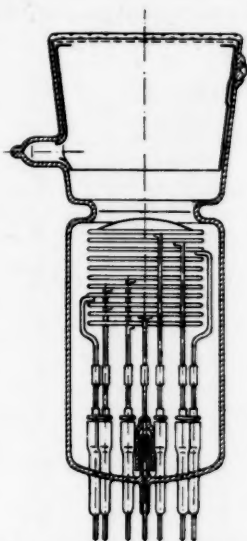


Abb. 1. Konstruktiver Aufbau eines 10stufigen Netz-Vervielfachers mit planer Photokathode, hochisolierten Ausführungen der Netzdynoden und besonders hochisolierter Anodendurchführung

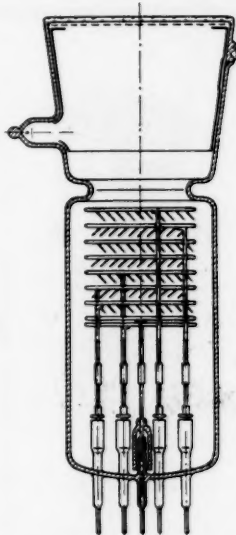


Abb. 2. Konstruktiver Aufbau eines 8stufigen Jalousie-Vervielfachers mit planer Photokathode, hochisolierten Ausführungen der Jalousie-Dynoden und besonders hochisolierter Anodendurchführung

Beide Systeme haben eine plane Durchsichtskathode von etwa 40 mm  $\varnothing$ . Der Abstand Plankathode—1. Dynode beträgt etwa 45 mm. Die Innenwandung des Kathodenkolbens ist mit einer aufgedampften Aluminiumschicht belegt.

Die Präparierung der Netzelektroden ist bereits ausführlich beschrieben worden<sup>1)</sup>. Bei Netz-SEV mit  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathoden wird erst anschließend an die Destillation des Caesiums Antimon aus einem Schiebefoofen auf die Kathodenfläche aufgedampft, und zwar beträgt bei Durchsichtskathoden die Durchlässigkeit der aufgedampften Antimonschicht im weißen Licht etwa 30 bis 40 %. Danach wird die Caesium-Ampulle geöffnet und das Caesium ausdestilliert. Bei 200° C wird dann auf maximalen Photostrom formiert, wobei gleichzeitig die Stufenverstärkung des Vervielfachersystems weiter ansteigt. Abschließend wird vorsichtig Sauerstoff eingeleitet, der sowohl die Empfindlichkeit der Photokathode als auch die Ausbeute der Netzelektrode weiter steigert.

Die Jalousie-Elektroden werden nach 8- bis 10stündigem Ausheizen bei  $350^{\circ}\text{C}$  in einer Sauerstoff-Glimmentladung (1 kV/60 mA) etwa 2–3 Minuten bis zur dunkelgrünen Färbung oxydiert. Danach wird die  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathode wie beschrieben präpariert. Mit der Caesium-Formierung steigt auch die Ausbeute der AlMg-Dynoden. Abschließend wird auch hier bis zum Maximum

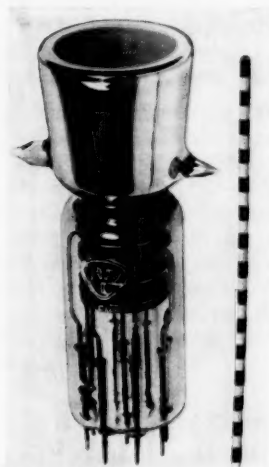


Abb. 3. Photo eines 12stufigen Netz-Vervielfachers mit hochisolierten (Ag)– $\text{Cs}_2\text{O}$ , Cs-Dynoden und besonders hochisolierter Ausführung der Anode mit Plankathode (konstruktiver Aufbau vgl. Abb. 1). (Der seitliche Maßstab hat je 5 mm breite schwarz-weiße Streifen)

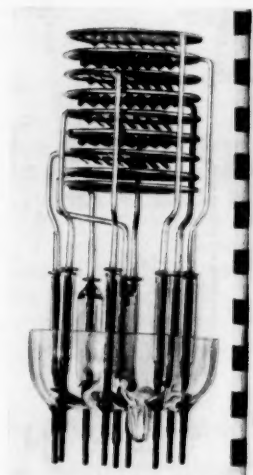


Abb. 4. Photo des Systemaufbaus eines 8stufigen Jalousie-Vervielfachers mit hochisolierten AlMg-Dynoden und besonders hochisolierter Anodendurchführung mit Plankathode (konstruktiver Aufbau vgl. Abb. 2)

von Photokathode und SE-Ausbeute vorsichtig Sauerstoff gegeben. Die Abb. 3 zeigt das Photo eines 12stufigen Netzvervielfachers und Abb. 4 das Verstärkersystem eines 8stufigen Jalousie-Vervielfachers<sup>2)</sup>.

### 3. Meßergebnisse

In der üblichen Vervielfacherschaltung wurde mit jeweils gleichen Stufenspannungen  $U_{st}$  zwischen den einzelnen Dynoden gearbeitet, nur die Spannung zwischen Anode und letzter Dynode beträgt  $2 U_{st}$ , die Absaugspannung war gleichfalls der Stufenspannung. Die gesamte Meßanordnung einschließlich der Meßinstrumente war sorgfältig abgeschirmt.

<sup>2)</sup> Den mechanischen Aufbau hat Herr W. Schulze, die glastechnische Arbeit Herr W. Attmann und die Präparierung der Schichten Herr E. Schmiede ausgeführt, wofür allen auch an dieser Stelle recht herzlich gedankt sei.

Gemessen wurden die Verstärkung  $V$  als Verhältnis von Anoden- zu Photostrom und der Anodendunkelstrom  $I_D$  in Abhängigkeit von der Stufenspannung für einen Netz- (Abb. 5) und Jalousieervielfacher (Abb. 6), beide mit  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathoden. Für beide SEV-Konstruktionen besteht im Arbeitsbereich ein linearer Zusammenhang zwischen  $\log V$  und  $\log I_D$  mit  $\log U_{st}$ , wobei trotz der geringen Stufenzahl die Neigung dieser Geraden beim 8stufigen Jalousie-SEV etwas größer ist als beim 12stufigen Netzervielfacher. Der Anodendunkelstrom  $I_D$  ist bei beiden SEV in gleicher Weise von der Stufenspannung abhängig wie die Verstärkung  $V$ , d. h. der Dunkelstrom entspricht etwa der thermischen Emission der  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathoden. Die Kenndaten der SEV sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die spezifische thermische Emission der  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathoden beträgt demnach bei  $20^\circ\text{C}$  maximal  $3 \cdot 10^{-16}$  bzw.  $3,5 \cdot 10^{-16}$  A/cm<sup>2</sup>. Diese Werte entsprechen etwa denen, wie sie in der Literatur angegeben werden.

Bei den handelsüblichen Cäsium-Antimon-Photokathoden handelt es sich um halbleitende  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten. Den langwelligen Abfall des optischen Absorptionsspektrums zeigt nach Messungen verschiedener Autoren Abb. 7. Danach kann der langwellige Verlauf der Grundgitterabsorption der  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photoschichten als bekannt angesehen werden. Einer Bestätigung bedarf lediglich der bei

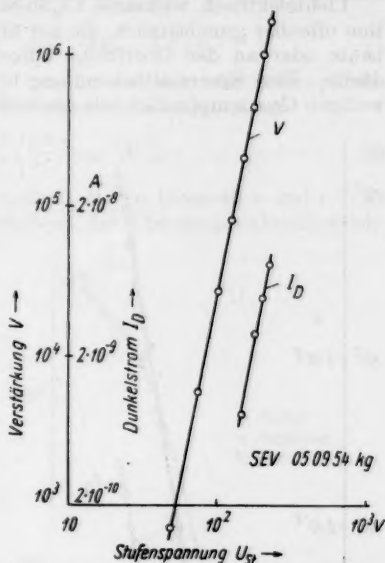


Abb. 5. Verstärkung  $V$  und Anodendunkelstrom  $I_D$  in Abhängigkeit von der Stufenspannung  $U_{st}$  für einen 12stufigen Netz-Vervielfacher (SEV: 050954 kg) mit (Ag)- $\text{Cs}_2\text{O}$ , Cs-Dynoden, planer  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathode sowie besonders hochisolierter Anodendurchführung. (Konstruktiver Aufbau vgl. Abb. 1 u. 3)

Tabelle 1

Kenndaten von SEV mit  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathoden, AlMg- und (Ag)- $\text{Cs}_2\text{O}$ , Cs-Dynoden und hochisolierten Durchführungen

SEV Nr.	Dynoden-Art	Anzahl der Stufen	Kenndaten		Dunkelstrom A	Spez. therm. Emission A/cm <sup>2</sup>
			Stufenspannung V	Verstärkung		
050954 kg	Netz (Ag)- $\text{Cs}_2\text{O}$ , Cs	12	150	$1,6 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-16}$
			200	$1 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-9}$	
021255 J 8 kg	Jalousie AlMg	8	165	$1,9 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-16}$
			225	$1,0 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^{-9}$	

etwa 1,5 eV neuerdings gefundene langwellige Ausläufer<sup>3)</sup>. Diese langwellige Ausläuferabsorption scheint wesentlich strukturempfindlich zu sein und somit von der Schichtherstellung abzuhängen.

Lichtelektrisch wirksame  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten zeigen diese Ausläuferabsorption offenbar grundsätzlich, die auf überschüssige, entweder ins Gitter eingebaute oder an der Oberfläche adsorbierte Cs-Atome zurückzuführen sein dürfte. Eine Sauerstoffbehandlung bringt zwar eine Verschiebung der langwelligen Grenzempfindlichkeit des äußeren Photoeffektes nach dem Roten zu,

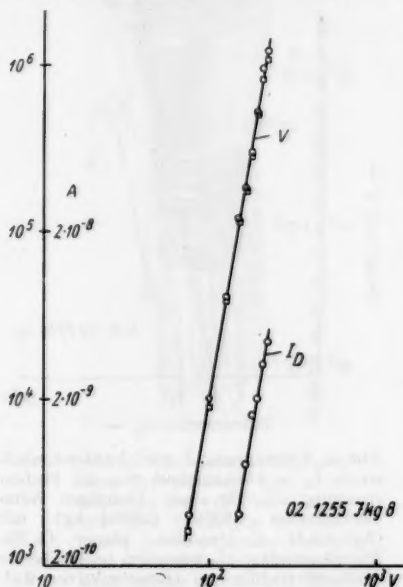


Abb. 6. Verstärkung  $V$  und Anodendunkelstrom  $I_D$  in Abhängigkeit von der Stufen-spannung  $U_{g1}$  für einen 8stufigen Jalousie-Vervielfacher (SEV: 021255 J 8 kg) mit AlMg-Dynoden, planer  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathode sowie besonders hochisolierter Anodendruckführung. (Konstruktiver Aufbau vgl. Abb. 2 und 4)

Grenzwellenlänge einen bestimmten Wert der Absorptionskonstante  $K$  zuordnet. So würde beispielsweise nach Abb. 7 ein  $K_0$ -Wert von  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  einem  $\Delta E$ -Wert von 1,7 eV und ein  $K_0$ -Wert von  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  einem  $\Delta E$ -Wert von 1,6 eV entsprechen.

Für PbS-Schichten<sup>5)</sup> läßt sich beispielsweise der Verlauf von  $K(\nu)$  in der Form:

$$K = a (\hbar \nu - \Delta E)^a [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

<sup>3)</sup> G. Wallis, Ann. Physik 17, 401–416 (1956).

<sup>4)</sup> V. K. Zworykin u. E. F. Ramberg, Photoelectricity and its application. Wiley u. Sons, New York (1950), S. 59.

<sup>5)</sup> A. F. Gibson, Proc. phys. Soc. B 65, 378 (1953).

setzt gleichzeitig die Ausbeute im Maximum des Photoeffektes herab, ändert aber offenbar die Ausläuferabsorption nicht wesentlich. Erst nach mehrmaligem Formieren im Caesium-Dampf und wiederholtem Einleiten von Sauerstoff wird diese Ausläuferabsorption merklich verändert. Allerdings wird dann auch kein Photoeffekt mehr beobachtet.

Über den Verlauf der Grundgitterabsorption im gesamten Spektralbereich liegen kaum Messungen in Verbindung mit Untersuchungen des äußeren Photoeffektes vor. Nach Meßpunkten von Burton<sup>4)</sup> könnte ein erstes Maximum bei  $0,24 \mu$  ( $\equiv 5,0 \text{ eV}$ ) und ein zweites bei  $0,33 \mu$  ( $\equiv 3,8 \text{ eV}$ ) liegen. Der spektrale Verlauf der Quantenausbeute  $\eta$  zeigt entsprechende Maxima bei  $0,25 \mu$  und  $0,37 \mu$ .

Die aus dem Absorptionsspektrum abgeleiteten Angaben über die Termstruktur der  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten sind im Schrifttum ebenfalls sehr verschieden. Dies ist verständlich, wenn man der

darstellen, wobei der  $\Delta E$ -Wert dem Band—Band—Übergang zuzuordnen ist. Für  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten würden sich aus den optischen Absorptionsmessungen im Gebiet von 1,7 und 3 eV nach Gl. (1) folgende Werte für die Konstanten der Gl. (1) ergeben:

$$a = 4,2 \cdot 10^5, \quad \alpha = 1,4 \quad \text{und} \quad \Delta E = 1,6 \text{ eV.}$$

Nach Sommerfeld und Bethe<sup>6)</sup> besteht zwischen der Absorptionskonstante  $K$  und der Lichtfrequenz  $\nu$  der folgende Zusammenhang:

$$K = \frac{4\pi \kappa n \nu}{c} = \frac{4\pi}{c^2} \left( \frac{e \hbar}{m} \right)^2 \gamma_{(\nu)} |M|_{(\nu)}^2; \quad (2)$$

wobei  $\gamma_{(\nu)} d\nu$  die Anzahl der Lichtfrequenzen, die im Intervall  $\nu$  und  $\nu + d\nu$  absorbiert werden, und  $|M|_{(\nu)}^2$  der Mittelwert der Übergangswahrscheinlichkeiten über alle zugehörigen Übergänge.

Die Termdichte ist im 3dimensionalen Bändermodell am Bandrand Null und nimmt mit der Wurzel des energetischen Abstandes vom Rand zu. Es ist also:

$\gamma_{(\nu)} \sim \sqrt{E_V} \cdot \sqrt{E_L}$ , wenn  $E_V$  = Ausgangswert im Valenzband und  $E_L$  = Endwert im Leitungsband bei einem energetischen Übergang unter Erhaltung des Ausbreitungsvektors ist. Nimmt man, wie dies Seiwert<sup>7)</sup> für CdS durchgeführt hat, an, daß  $|M|_{(\nu)}^2 = \text{const}$  und  $E_L \simeq E_V$ , so ist in erster Näherung  $K$  proportional  $\Delta E = \hbar \nu$ .  $K_{(\nu)}$  sollte also proportional mit  $\nu$  ansteigen.

Bestimmt man die Grenzfrequenz  $\nu_0$  aus dem Schnittpunkt des geradlinigen Teiles der  $K_{(\nu)}$ -Kurven mit der Abszisse, so erhält man für  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten im Mittel eine Grenzwellenlänge von  $\lambda_0 = 0,66 \mu$  (ermittelt aus den  $K_{(\hbar\nu)}$ -Werten der Abb. 7). Diese Grenzwellenlänge würde einem Band—Band-Abstand von  $\Delta E = 1,87 \text{ eV}$  entsprechen.

Aus Absorptionsmessungen werden demnach je nach Definition der Grenzwellenlänge  $\Delta E$ -Werte für den Band—Band-Abstand zwischen 1,6 und 1,9 eV ermittelt.

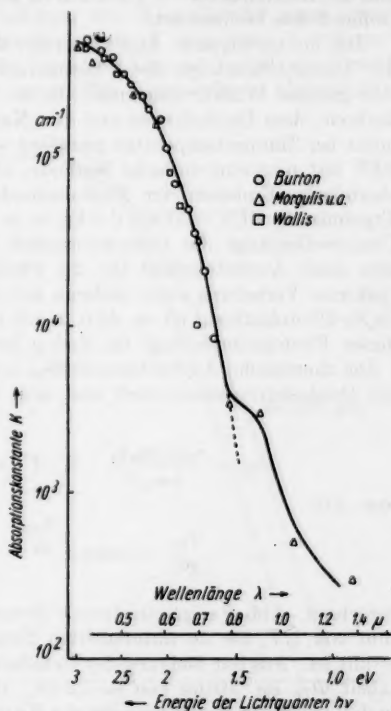


Abb. 7. Absorptionskonstante  $K$  in Abhängigkeit von der Licht-Wellenlänge von  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten nach verschiedenen Autoren

<sup>6)</sup> A. Sommerfeld u. A. Bethe, Hdbch. d. Phys. 24/2, 464 u.sf. (1933).

<sup>7)</sup> R. Seiwert, Ann. Physik 6, 241–262 (1949).

Nach neueren Untersuchungen<sup>9)</sup> wird schon bei  $K$ -Werten von  $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  eine Ausläuferabsorption merklich, die bis zu  $K$ -Werten von  $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  bei etwa 1 eV verfolgt werden konnte. Es wird vermutet, daß es sich hierbei um eine Quantenabsorption an Störstellen handelt. Errechnet man aus einer Abschätzung von Moss<sup>9)</sup> aus dem Wert der Absorptionskonstanten die Störstellendichte  $N$  in erster Näherung nach folgender Beziehung:

$$K = \frac{\pi e^2 f}{m c \Delta \nu} \cdot N = 10^{-16} N \text{ (cm}^{-1}\text{)}, \quad (3)$$

wenn für  $h \Delta \nu \approx 1 \text{ eV}$  und  $f$  (Kopplungsfaktor) = 1 angenommen wird, dann findet man Werte für die Störstellenkonzentration  $N$  von etwa  $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Nach Messungen der Thermospannung der magnetischen Widerstandsänderung und des Halleffektes<sup>10-14)</sup> werden in der Tat solche hohen Werte für die Störstellendichte beobachtet.

Die lichtelektrische Austrittsarbeit  $\Phi_{LE}$  bestimmt man in der Regel aus der Grenzwellenlänge der Photoemission. Auch dieser Bestimmung liegt eine gewisse Willkür zugrunde, da sie von der Empfindlichkeit der Photokathode, dem Dunkelstrom und den Nachweismethoden abhängt und zudem meist bei Zimmertemperatur gemessen wird. Mit dem Verstärkersystem eines SEV hat man eine einfache Methode, auch im Gleichlicht bis zur durch die thermische Emission der Photokathode gegebenen Grenze zu messen. Das Ergebnis für SEV 021255 J 8 kg ist in Abb. 8 dargestellt. Danach liegt die Grenzwellenlänge der lichtelektrischen Emission bei  $\lambda_0 = 0,89 \mu$ , entspricht also einer Austrittsarbeit für die Photoelektronen von  $\Phi_{LE} = 1,4 \text{ eV}$ . Die spektrale Verteilung einer anderen mit dem SEV 040256 J 13 kg gemessenen  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathode ist in Abb. 8 mit eingezeichnet. Die Grenzwellenlänge dieser Photokathode liegt bei  $0,85 \mu$  bzw.  $1,45 \text{ eV}$ .

Die thermische Austrittsarbeit  $\Phi_{Th}$  wurde aus der Temperaturabhängigkeit des Dunkelstromes ermittelt und zwar wurde mit

$$I_{Th} = \frac{e (2 \pi m_0 k)^{3/2}}{2 m_0 h^{3/2}} N_0^{1/2} T^{3/2} e^{-\frac{\Phi_{Th}}{kT}} = A^* N_0^{1/2} T^{3/2} e^{-\frac{\Phi_{Th}}{kT}} \quad (4)$$

bzw. mit

$$\frac{I_{Th}}{T^{3/2}} = \text{const } e^{-\frac{\Phi_{Th}}{kT}} \quad [\text{A cm}^{-2} \text{ grad}^{-3/2}]$$

gerechnet. Abb. 9 zeigt eine lineare Beziehung zwischen  $\log I_{Th} \cdot T^{-3/2}$  als Funktion von  $1/T$ , die im untersuchten Temperaturbereich von 30 bis  $50^\circ \text{C}$  gut erfüllt ist. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich eine thermische Austrittsarbeit  $\Phi_{Th}$  im Mittel von  $\sim 1,2 \text{ eV}$ . Die Meßpunkte streuen mitunter sehr, so daß beispielsweise für die gleiche Kathode Werte zwischen 1,12 und  $1,26 \text{ eV}$  gemessen werden.

<sup>9)</sup> G. Wallis, l. c.

<sup>10)</sup> T. S. Moss, Photoconductivity in the elements. London 1952, S. 18.

<sup>11)</sup> W. P. Shuse, I. W. Motschan u. S. W. Rywkin, JTF 18, 1494 (1948).

<sup>12)</sup> T. Sakata, J. Phys. Soc. Japan 8, 125-272 (1953).

<sup>13)</sup> T. Sakata, J. Phys. Soc. Japan 8, 793 (1953).

<sup>14)</sup> T. Sakata u. S. Munesue, J. Phys. Soc. Japan 9, 141 (1954).

<sup>15)</sup> P. G. Borsjak, Fis. zap. A. N. SSSR 9, 173 (1941).



Unter der Voraussetzung, daß  $N_0$  im untersuchten Temperaturbereich konstant ist, kann aus Gl. (4)  $A^* N_0^{1/2}$  ermittelt werden. Man findet so, da  $A^* \simeq 10^{-6} \text{ grad}^{-1/2} \text{ cm}^{-1/2}$ , Werte für die Störstehdichte  $N_0$  von  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

#### 4. Diskussion der Meßergebnisse

Die Diskussion der vorliegenden Ergebnisse am Energiebändermodell der Halbleiter wird dadurch wesentlich erschwert, daß weder Messungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, noch Hall-Effekts- bzw. Thermospannungsmessungen, noch Messungen zum inneren lichtelektrischen Effekt an den gleichen  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photoschichten vorliegen. Die optischen Absorptionsmessungen allein lassen ebenfalls keine Zuordnung der gemessenen Werte zu den energetischen Übergängen zu, da über den Verlauf der Ausbreitungsvektoren in beiden Bändern nichts bekannt ist. Kein Zweifel kann jedoch darüber bestehen, daß die Absorptionskonstante  $K$  von etwa  $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  im Maximum<sup>4)</sup> bei  $0,32 \mu$  bzw. bei  $3,8 \text{ eV}$  nach Größe und Verlauf der Grundgitterabsorption zuzuordnen ist. Die langwellige Grenze dieser Grundgitterabsorption entspricht somit einem optischen Übergang  $h\nu_0$ , der je nach Definition  $1,6$  bis  $1,9 \text{ eV}$  beträgt.

Die aus der lichtelektrischen Grenzwellenlänge  $\lambda_0 = 0,89 \mu$  des äußeren Photoeffektes bei Zimmertemperatur entsprechend einem  $h\nu_0 = 1,4 \text{ eV}$  ermittelte Grenzenergie ist also kleiner als die aus der optischen Grenzenergie ermittelte.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den meisten bisherigen Meßergebnissen, wonach die lichtelektrische Grenzenergie größer gefunden wird als die entsprechende Grenzenergie aus dem Verlauf der Absorptionskonstanten. So bestimmt man beispielsweise aus den Ergebnissen von Burton durch Verlängerung des geradlinigen Abfalls der linear aufgetragenen Werte für  $K$  bzw.  $\eta$  die optische Grenzenergie zu  $1,8 \text{ eV}$  und die lichtelektrische zu  $2,0 \text{ eV}$ . Leider fehlen Angaben, ob  $K_{(\lambda)}$  und  $\eta_{(\lambda)}$  jeweils an der gleichen Schicht gemessen wurden. Diese Unterschiede sind nur

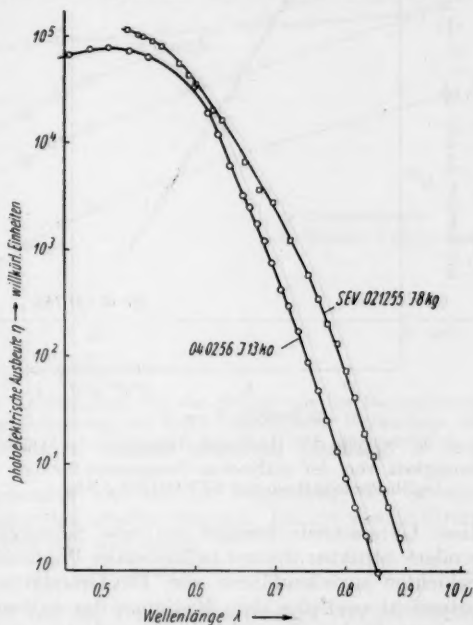


Abb. 8. Spektrale Verteilung der Ausbeute  $\eta$  des äußeren Photoeffektes für  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathoden von 8- bzw. 12stufigen Jalousie-Vervielfachern

erklärbar, wenn man annimmt, daß entweder der Abstand des Vakuum-Niveaus von der unteren Bandkante des Leitungsbandes  $< 0$  ist, oder aber, daß der untersuchte Photoeffekt, wie wir ihn in der Regel messen, nicht dem Grundgitter sondern Störstellen zuzuordnen ist. Letzteres scheint aber mit der relativ hohen Absolutausbeute des äußeren Photoeffektes ( $\eta_{\max} \approx 10^{-2} \text{ A/W} = 25\%$  des Quantenäquivalents) nicht vereinbar.

Nun sind allerdings im Schrifttum<sup>4)</sup> Messungen mitgeteilt, bei denen der spektrale Verlauf des äußeren Photoeffektes wesentlich davon abhängt, ob er an kompakten oder an durchsichtigen  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten gemessen wird.

Bei kompakten  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathoden werden Maxima bei  $0,35 \mu$  ( $= 3,5 \text{ eV}$ ) und  $0,25 \mu$  ( $5,0 \text{ eV}$ ) und eine Grenzwellenlänge  $\lambda_0 = 0,62 \mu$  bzw.  $2,0 \text{ eV}$  gemessen. An halbdurchsichtigen Schichten liegt ein Maximum im nahen UV bei  $0,35 \mu$  ( $= 3,55 \text{ eV}$ ) und ein Maximum im Sichtbaren bei  $0,5 \mu$  bzw.  $2,5 \text{ eV}$ . Die Grenzwellenlänge  $\lambda_0$  ist aus diesen Angaben leider nicht zu entnehmen, ist aber sicher kleiner  $1,7 \text{ eV}$ .

Die von uns untersuchten Schichten sind gleichfalls semitransparent, auch bei ihnen wird ein spektrales Maximum des Photoeffektes bei etwa  $0,5 \mu$  ( $= 2,5 \text{ eV}$ ) gemessen (Abb. 8). Da die optischen Absorptionsmessungen an den verschiedensten  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten einen etwa übereinstimmenden spektralen Verlauf ergeben, so dürften möglicherweise

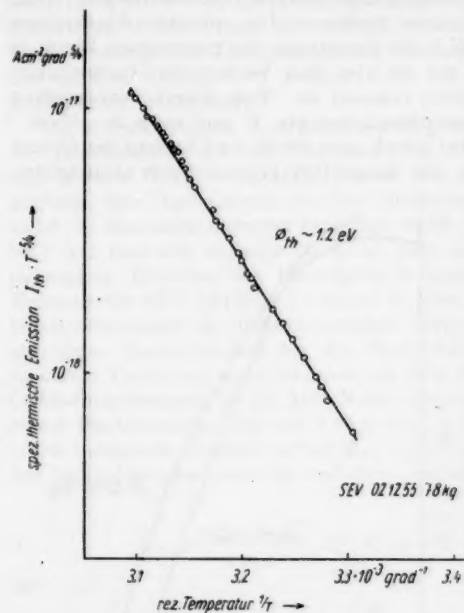


Abb. 9. Spezifische thermische Emission in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für die  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathode des SEV 021255 J 8 kg

diese Unterschiede weniger auf eine Störstellenabsorption als auf die besondere Struktur dünner halbleitender Photoelektronen-emittierender  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten zurückzuführen sein. Die Grundgitterabsorption (max bei  $3,8 \text{ eV}$ ) entspricht zweifellos dem Maximum des äußeren Photoeffektes bei  $3,5 \text{ eV}$ , das sowohl bei kompakten als auch bei durchsichtigen  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten gemessen wird. Da die gemessene Ausläuferabsorption erst für  $\lambda > 0,7 \mu$  wirksam werden kann, so muß das bei  $0,5 \mu$  gemessene Maximum des äußeren Photoeffektes eine andere Ursache haben.

Da es sich bei dünnen, wenige  $100 \text{ \AA}$  dicken  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten auch im Gebiet starker Absorption um einen Volumeneffekt handeln dürfte, wofür die hohe Quantenausbeute spricht, so könnten möglicherweise an der Oberfläche

absorbierte Fremdatome die Austrittsarbeit soweit herabsetzen, daß das Vakuumniveau etwa mit der unteren Bandkante des Leitungsbandes zusammenfällt oder sogar tiefer liegt.

Für diese Deutung sprechen auch Messungen der Stromspannungs-Kennlinien an  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten, die in gleicher Weise wie die SEV-Kathoden hergestellt waren<sup>15)</sup> und die in Abb. 10 bei Belichtung mit Licht verschiedener

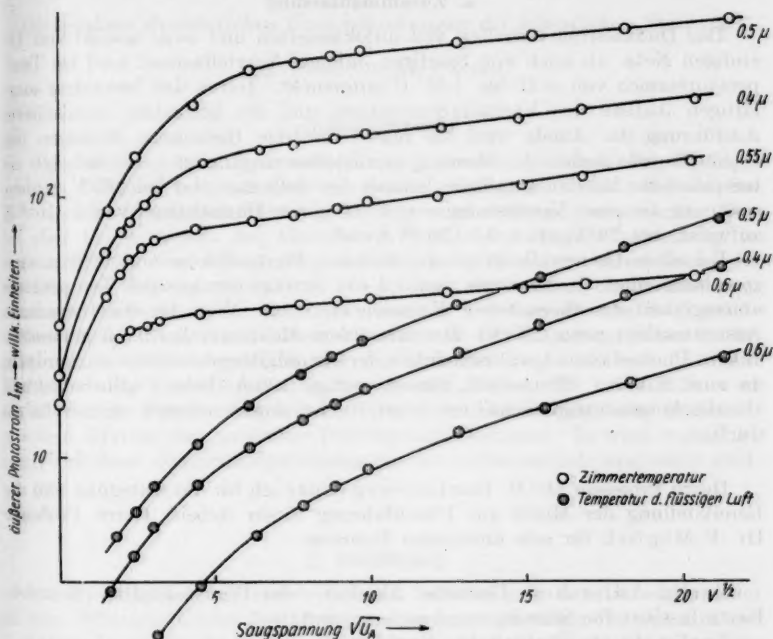


Abb. 10. Äußerer Photostrom in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Saugspannung  $U_A$  einer  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathode bei Belichtung mit Licht verschiedener Wellenlänge und bei verschiedenen Temperaturen (nach Messungen von Wallis<sup>15)</sup> umgezeichnet)

Wellenlänge bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft mit entsprechenden Photozellen erhalten wurden. Der gemessene Stromanstieg im Gebiet der Sättigung läßt sich durch

$$I_{ph} = I_0 e^a \sqrt{U_A} \quad (5)$$

darstellen, wobei  $a$  wesentlich von der Temperatur, weniger von der Wellenlänge und bei tiefen Temperaturen auch von der Belichtungsintensität, und zwar im kurzwelligen Teil des Empfindlichkeitsbereiches stärker als im langwelligen, abhängt<sup>16)</sup> Das (allerdings nicht bei allen Schichten) beobachtete Fehlen der Sättigung und der geradlinige Teil der  $\log I_{ph}/\sqrt{U_A}$ -Kennlinie

<sup>15)</sup> G. Wallis, Arbeitstagung Festkörperphysik Dresden 1954, S. 145–148.

<sup>16)</sup> In Abb. 10 sind alle Kurven jeweils auf gleiche aufgestrahlte Intensität bezogen.

lassen in der Tat auf eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Feldstärke schließen. Da diese Feldemissionseffekte schon bei relativ geringen äußeren Spannungen auftreten (bei etwa 20 V), so kann es sich hierbei durchaus um den Einfluß von Oberflächen-Absorptionsschichten handeln, die das Vakuumniveau entsprechend erniedrigen.

### 5. Zusammenfassung

Das Dunkelstromverhalten von unfokussierten und zwar sowohl von 12-stufigen Netz- als auch von 8stufigen Jalousie-Vervielfachern wird im Temperaturbereich von  $+20$  bis  $+50^{\circ}\text{C}$  untersucht. Durch den besonders sorgfältigen Aufbau des Vervielfachersystems und die besonders hochisolierte Ausführung der Anode wird die relativ niedrige thermische Emission der  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Photokathoden der Messung unmittelbar zugänglich. So beträgt sie beispielsweise für den 8stufigen Jalousie-Vervielfacher, der bei 225 V Stufenspannung bei einer Verstärkung von  $1 \cdot 10^6$  einen Dunkelstrom von  $5 \cdot 10^{-9}$  A aufweist, bei  $20^{\circ}\text{C}$  etwa  $3,5 \cdot 10^{-16}$  A/cm<sup>2</sup>.

Bei einer Grenzwellenlänge des äußeren Photoeffektes von  $0,89 \mu$ , entsprechend einer Grenzenergie von 1,4 eV, beträgt der aus der Temperaturabhängigkeit der thermischen Emission ermittelte Wert für die thermische Austrittsarbeit etwa 1,4 eV. Der mit einem Maximum bei  $0,5 \mu$  gemessene äußere Photoeffekt ist wahrscheinlich der Grundgitterabsorption zuzuordnen, da zum äußeren Photoeffekt dünne, wenige 100 Å dicke  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ -Schichten, Oberflächenabsorptionsschichten einen nicht unwesentlichen Anteil haben dürften.

Herrn Professor Dr. O. Hachenberg danke ich für die Anregung und die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit, Herrn Professor Dr. F. Möglich für sein förderndes Interesse.

Berlin-Adlershof, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung und

Berlin-Buch, Institut für Festkörperforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1956.

## ***Zur Statistik der Systeme gleicher Teilchen<sup>1)</sup>***

### ***Die exakten dynamischen Grundgleichungen der klassischen Statistik***

*Von Paul Stefan Pütter*

#### **Inhaltsübersicht**

Das Verhalten von Systemen, die aus einander gleichen, kugelsymmetrischen Teilchen bestehen und von denen vorausgesetzt wird, daß sie den Gesetzen der klassischen Physik gehorchen, wird statistisch untersucht. Nun ist aber bei Systemen der klassischen Physik eine Angabe notwendig, in welchem Sinne dort eine Aussage statistischen Charakters haben kann. Es werden zwei Wege vorgeschlagen, um zu einer statistischen Beschreibung zu kommen. Entweder man betrachtet nur ein einzelnes System und untersucht an jeder Stelle das mittlere Verhalten in der Umgebung dieser Stelle, oder man betrachtet unendlich viele Systeme und fragt nach dem mittleren Verhalten aller Systeme an einer bestimmten Stelle. Für beide Fälle wird die allgemeine Theorie hergeleitet. Beide Arten der Fragestellung führen zu je einem System von partiellen Differentialgleichungen. Es wird weiter gezeigt, daß diese Differentialgleichungssysteme mathematisch äquivalent sind.

#### **I. Einführung**

Ein System, das aus vielen Teilchen besteht, läßt sich im allgemeinen als Gas, Flüssigkeit oder Festkörper ansprechen. Im folgenden soll nun das Verhalten derartiger Systeme statistisch untersucht werden, wobei immer die Voraussetzung gemacht wird, daß die Systeme den Gesetzen der klassischen Physik gehorchen. Entsprechend dieser Voraussetzung ist selbstverständlich auch der Gültigkeitsbereich der Überlegungen eingeschränkt. Von den Teilchen, aus denen sich die Systeme zusammensetzen, wird angenommen, daß sie einander gleich und kugelsymmetrisch sind. Dann kann der Ort eines jeden Teilchens durch die Lage des Teilchenmittelpunktes charakterisiert werden. Der augenblickliche Zustand des ganzen Systems ist durch die Orts- und Geschwindigkeitsvektoren aller Teilchen eindeutig festgelegt. Aber auch der Zustand zu jedem späteren Zeitpunkt folgt aus dem augenblicklichen Zustand, wenn nur die äußeren Bedingungen und ihre Zeitabhängigkeit bekannt sind.

Daher fragt es sich, in welchem Sinne sich das Verhalten derartiger Systeme statistisch beschreiben läßt. Es ist nicht von vornherein klar, in welcher Bedeutung man etwa von einer Wahrscheinlichkeit sprechen kann, ein Teilchen

<sup>1)</sup> Kölner Dissertation.

innerhalb eines kleinen Bereiches im Orts- und Geschwindigkeitsraum zu finden. Es sollen nun zwei verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt werden, derartige Wahrscheinlichkeiten zu definieren.

Um die erste Möglichkeit im Prinzip zu erklären, genügt eine Betrachtung im Ortsraum. Innerhalb des Volumens, das einem gegebenen System zur Verfügung steht, denken wir uns einen Bereich der Größe  $V$  im Ortsraum abgegrenzt. Dieser Bereich enthalte  $n$  Teilchen. Dann nennen wir  $\frac{n}{V}$  die Teilchendichte — oder kurz Dichte — in  $V$ . Ist weiter  $dV$  ein sehr kleines Teilvolumen von  $V$  und ist  $\frac{n}{V} dV \ll 1$ , so bezeichnen wir  $\frac{n}{V} dV$  als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich innerhalb  $dV$  ein Teilchen befindet. Diese Wahrscheinlichkeit hängt nicht davon ab, an welcher Stelle von  $V$  sich  $dV$  befindet, und daher wird die spezielle Anordnung der Teilchen innerhalb  $V$  nicht berücksichtigt. Eine derartige Definition der Dichte bzw. der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Teilchen wird im allgemeinen in der Gastheorie benutzt. So ist z. B. auch die in der Maxwell-Boltzmannschen Stoßgleichung vorkommende Verteilungsfunktion analog zu definieren. Auf die Schwierigkeiten dieser Definition werden wir später noch zurückkommen.

Bei der zweiten Möglichkeit, den Wahrscheinlichkeitsbegriff einzuführen, handelt es sich darum, daß wir nicht ein einzelnes System betrachten sondern unendlich viele Systeme mit gleicher Teilchenzahl. Dann bereitet es keine Schwierigkeit, eine Größe zu definieren, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ein Teilchen innerhalb eines kleinen Volumens  $dV$  befindet: Diese Wahrscheinlichkeit soll identisch sein mit der Wahrscheinlichkeit, daß ein beliebig herausgegriffenes System gerade ein System mit einem Teilchen in  $dV$  ist.

Wir haben also zwei Möglichkeiten, mit Hilfe statistischer Begriffe den Zustand von Systemen zu beschreiben. Entsprechend gibt es auch zwei Wege zu einer Statistik der Systeme gleicher Teilchen zu gelangen. Im folgenden sollen nun in den Teilen III und IV diese bei den Wege vollkommen unabhängig voneinander besprochen werden. Beide führen zu einer allgemeinen Theorie, und es ist interessant, daß wir in beiden Fällen zu denselben Differentialgleichungen gelangen, die auch mit denen übereinstimmen, die von Born und Green<sup>1)</sup> (vgl. auch Green<sup>2)</sup>) hergeleitet wurden. Auf das Verhältnis der Theorien zueinander werden wir in Teil V eingehen.

## II. Erklärungen zur Schreibweise

Da im folgenden eine Anzahl von Symbolen in bestimmter Bedeutung immer wieder auftreten wird, wollen wir einige Erklärungen an den Anfang stellen.

Vektoren, die von einem festen Ursprung im Orts- und Geschwindigkeitsraum ausgehen, werden wir mit den großen deutschen Buchstaben  $\mathfrak{R}$  und  $\mathfrak{S}$  bezeichnen. Im Gegensatz dazu werden wir auch mit Vektoren rechnen, die von einem sich bewegenden Teilchen ausgehen. Derartige Vektoren wollen

<sup>2)</sup> M. Born u. H. S. Green, Proc. Roy. Soc. London A 188, 10 (1946).

<sup>3)</sup> H. S. Green, The Molecular Theory of Fluids, Amsterdam (1952).



wir mit den kleinen deutschen Buchstaben  $r$  und  $v$  bezeichnen. Es gibt dann also  $r$  eine relative Lage und  $v$  eine Relativgeschwindigkeit an.

Volumenelemente wollen wir mit  $d\mathfrak{R}$ ,  $d\mathfrak{B}$ ,  $dr$ ,  $dv$  bezeichnen. Wir verstehen dann z. B. unter  $d\mathfrak{R}$  ein Volumenelement im Ortsraum an der Stelle  $\mathfrak{R}$  und unter  $dv$  ein Volumenelement im Geschwindigkeitsraum an einer Stelle mit der Relativgeschwindigkeit  $v$ . Die Angabe des Bezugsteilchens für die Vektoren  $r$  und  $v$  muß natürlich in jedem Einzelfall erfolgen. Unter  $do$  wollen wir den einem Oberflächenelement zugeordneten Vektor verstehen, der die Richtung der Normalen des Oberflächenelements hat und dessen Betrag gleich der Größe des Oberflächenelements ist.

Es sei etwa  $V$  ein sechsdimensionaler Bereich. Dann wollen wir unter  $\int_V d\mathfrak{R} d\mathfrak{B} F(\mathfrak{R}, \mathfrak{B})$  das Integral der Funktion  $F$  über diesen Bereich verstehen. Dagegen wollen wir unter

$$\oint_V d\mathfrak{R} do_{\mathfrak{B}} F$$

das Integral der Funktion  $F$  verstehen, das genommen ist über den gesamten Ortsanteil des Bereichs  $V$  und über seine geschlossene Oberfläche im Geschwindigkeitsraum. Sind bei einem Integral keine Integrationsgrenzen angegeben, so soll über den gesamten zur Verfügung stehenden Raum integriert werden.

### III. Das Verhalten eines einzelnen Systems

In der Einführung wurden zwei Möglichkeiten herausgestellt, wie sich das Verhalten von Systemen gleicher Teilchen behandeln läßt. Wir wollen nun den ersten Weg gehen und untersuchen, wie sich ein einzelnes System verhält. Das System bestehe aus  $N$  einander gleichen, kugelsymmetrischen Teilchen. Die Lage eines jeden Teilchens werden wir durch den Ortsvektor  $\mathfrak{R}$  seines Mittelpunktes und durch seinen Geschwindigkeitsvektor  $\mathfrak{B}$  charakterisieren. Prozesse, die zu einer Anregung innerer Freiheitsgrade der Teilchen führen, seien ausgeschlossen.

#### a) Definitionen

Der Zustand des Systems wird exakt beschrieben durch die Angabe der Orte und der Geschwindigkeiten aller Teilchen. Bezeichnen wir mit  $(\mathfrak{R}_n, \mathfrak{B}_n)$  den Orts- und Geschwindigkeitsvektor des  $n$ -ten Teilchens, so kann diese Angabe durch eine Funktion  $f_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t)$  erfolgen, die definiert ist durch:

$$f_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) = \sum_{n=1}^N \delta(\mathfrak{R}_n(t) - \mathfrak{R}, \mathfrak{B}_n(t) - \mathfrak{B}). \quad (1)$$

Man sieht sofort, daß  $\int_V f_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) d\mathfrak{R} d\mathfrak{B}$  die Besetzungszahl von  $V$  zur Zeit  $t$  liefert. Die Funktion  $f_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t)$  gibt nur an, daß sich an einer Stelle ein Teilchen befindet und nicht, welches Teilchen dort ist. Im weiteren Verlauf der Rechnungen werden wir auch Funktionen benutzen müssen, die angeben, wie die mittlere Verteilung der übrigen Teilchen in der Umgebung eines Teilchens aussieht. Aus diesem Grunde definieren wir Funktionen



$g_1^{(n)}(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  durch:

$$g_1^{(n)}(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \delta(\mathfrak{R}_m(t) - \mathfrak{R}_n(t) - \mathbf{r}, \mathfrak{S}_m(t) - \mathfrak{S}_n(t) - \mathbf{v}) \quad (2)$$

durch Gl. (2) wird jedem Teilchen eine Funktion  $g_1^{(n)}$  zugeordnet, die folgende Bedeutung hat: Das mit  $n$  bezeichnete Teilchen wird im Orts- und Geschwindigkeitsraum zum Ursprung des neuen  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ -Koordinatensystems gemacht. Dann ist  $g_1^{(n)}$  die Darstellung der Funktion  $f_0 - \delta(\mathfrak{R}_n(t) - \mathfrak{R}, \mathfrak{S}_n(t) - \mathfrak{S})$  in den Relativkoordinaten  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ .

Ganz analog wollen wir noch weitere Funktionen definieren durch:

$$g_2^{(n,m)}(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = g_1^{(m)}(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) - \delta(\mathfrak{R}_n(t) - \mathfrak{R}_m(t) - \mathbf{r}, \mathfrak{S}_n(t) - \mathfrak{S}_m(t) - \mathbf{v}). \quad (3)$$

Diese Funktionen werden später benutzt, um die durch die Anwesenheit zweier Teilchen gestörte Verteilungsfunktion anzugeben.

Um zu einer statistischen Betrachtungsweise zu kommen, werden den bisher definierten Funktionen weitere Funktionen in geeigneter Weise zugeordnet. Jede Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  erhält eine — 6-dimensionale — Umgebung, die makroskopisch klein ist und trotzdem noch viele Teilchen enthält. Es sei

$$|V| = \int_V d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}.$$

Dann definieren wir die Teilchendichte an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  zur Zeit  $t$  durch:

$$f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) = \frac{1}{|V|} \int_V f_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) d\mathfrak{R} d\mathfrak{S} \quad (4)$$

mit der Einschränkung, daß wir  $f_1$  als differenzierbare Funktion ansehen wollen. Die Funktion  $f_1$  ist identisch mit der in der Gastheorie allgemein benutzten Verteilungsfunktion, wie sie auch in der Maxwell-Boltzmannschen Stoßgleichung auftritt.

Das Integral  $J = \int_{V_0} f_1 d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  — wobei  $V_0$  ein beliebiges Volumen ist — liefert die mittlere Teilchenzahl in  $V_0$ . Erstreckt man dieses Integral über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum, so erhält man die Gesamtzahl  $N$  der Teilchen, was in Gl. (8) ausgedrückt ist. Da  $f_1$  als stetige Funktion vorausgesetzt wird, können wir aber auch andererseits  $V_0$  so klein wählen, daß  $J \ll 1$ . Die mittlere Teilchenzahl in  $V_0$  ist dann also wesentlich kleiner als 1, und wir können alle die Fälle vernachlässigen, in denen sich zwei oder mehr Teilchen gleichzeitig in  $V_0$  befinden. Dann kann man aber die mittlere Teilchenzahl auch als Wahrscheinlichkeit dafür bezeichnen, daß sich ein Teilchen in  $V_0$  befindet. Analog bezeichnen wir die Größe  $f_1 d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$ , falls sie klein gegenüber 1 ist, als Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit eines Teilchens in  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$ . Diese Wahrscheinlichkeit bezieht sich nicht auf die Anwesenheit eines speziellen Teilchens in  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$ , sondern sie bezieht sich vielmehr darauf, ob sich überhaupt irgendein Teilchen dort befindet.

Nun wollen wir eine Funktion  $g_1$  definieren, die angibt, wie im Mittel die Verteilung der übrigen Teilchen in der Umgebung eines Teilchens ist. Diese Funktion berücksichtigt also, daß bei Anwesenheit eines Teilchens die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein weiteres Teilchen in der Umgebung abgeändert ist. Dazu wählen wir eine Umgebung  $V$  der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$ , die so klein ist, daß makroskopisch ihre Lage durch  $\mathfrak{R}$  und  $\mathfrak{S}$  hinreichend charak-

terisiert ist, die aber trotzdem noch viele Teilchen enthält. Die Zahl der zur Zeit  $t$  innerhalb  $V$  liegenden Teilchen sei  $N_V$ . Wir wollen diese Teilchen durch einen Querstrich über dem Index (also z. B.  $\bar{n}$ ) kennzeichnen. Jedes dieser Teilchen sehen wir als Ursprung eines  $(r, v)$ -Koordinatensystems an. An der Stelle  $(r, v)$  in jedem dieser Relativkoordinatensysteme denken wir uns nun ein Volumen  $V_1$  abgegrenzt, das für alle Teilchen die gleiche Größe hat. Das Volumen  $V_1$  sei so klein, daß seine Lage relativ zu jedem Teilchen durch die Koordinaten  $r$  und  $v$  hinreichend charakterisiert ist. Es sei:

$$|V_1| = \int_{V_1} dr dv.$$

Dann definieren wir unsere Funktion  $g_1$  durch:

$$g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) = \frac{1}{N_V} \cdot \frac{1}{|V_1|} \cdot \sum_{\bar{n}} \int_{V_1} g_1^{(\bar{n})}(t, r, v) dr dv. \quad (5)$$

Die Summe erstreckt sich dabei über alle innerhalb  $V$  liegenden Teilchen. Von der Funktion  $g_1$  nehmen wir an, daß sie bezüglich aller Variablen differenzierbar ist. Es ist  $g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) dr dv$  die mittlere Teilchenzahl in  $dr dv$ , und wir bezeichnen diese Größe, falls sie klein gegenüber 1 ist, d. h. für kleine  $dr dv$ , auch als Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit eines Teilchens in  $dr dv$ . Dabei ist zu beachten, daß  $dr dv$  ein Volumelement ist, das zu einem Teilchen in der Umgebung von  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  die relative Lage  $(r, v)$  hat. Die Funktion  $g_1$  gibt also die Verteilungsfunktion an der Stelle  $(\mathfrak{R} + r, \mathfrak{S} + v)$  an, die durch die Anwesenheit eines Teilchens an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  gestört ist. Wir können  $g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v)$  auch als Teilchendichte an einer Stelle bezeichnen, die zu einem Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  die relative Lage  $(r, v)$  hat.

Es bleibt nun noch die Aufgabe, die Funktion  $g_2^{(\bar{n}, \bar{m})}(t, r, v)$  durch eine stetige Funktion  $g_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, r_1, v_1, t, r, v)$  zu ersetzen. Die Funktion  $g_2$  soll die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Stelle  $(\mathfrak{R} + r_1 + r, \mathfrak{S} + v_1 + v)$  angeben, wenn bekannt ist, daß sich an den Stellen  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  und  $(\mathfrak{R} + r_1, \mathfrak{S} + v_1)$  je ein Teilchen befindet. Wie bei der Definition von  $g_1$  wählen wir auch jetzt wieder ein Volumen  $V$  an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$ , das viele Teilchen enthält, und ordnen jedem der Teilchen in  $V$  ein Volumen  $V_1$  zu, dessen Relativkoordinaten wir aber jetzt mit  $(r_1, v_1)$  bezeichnen. Das Volumen  $V_1$  sei so klein, daß die Zahl der Fälle, in denen sich gleichzeitig zwei Teilchen in  $V_1$  befinden, vernachlässigt werden kann gegenüber der Zahl der Fälle, in denen sich nur ein Teilchen in  $V_1$  befindet. Diese Voraussetzung ist jedenfalls dann erfüllt, wenn die räumliche Ausdehnung von  $V_1$  kleiner ist als der Teilchendurchmesser. Die in  $V$  befindlichen Teilchen erhalten den Index  $\bar{n}$  und die in  $V_1$  befindlichen die Indices  $\bar{m}$ . Für ein Teilchenpaar, von dem ein Teilchen in  $V$  und das andere relativ dazu in  $V_1$  liegt, wollen wir die Bezeichnung  $(\bar{n}, \bar{m})$  einführen. Nach (3) hat dann die Funktion  $g_2^{(\bar{n}, \bar{m})}(t, r, v)$  folgende Bedeutung: Sie ist nur definiert für Teilchenpaare  $(\bar{n}, \bar{m})$  und gibt dann die Verteilungsfunktion in Relativkoordinaten  $(r, v)$  an, deren Ursprung durch das Teilchen  $\bar{m}$  an der Stelle  $(\mathfrak{R} + r_1, \mathfrak{S} + v_1)$  festgelegt ist. Die Zahl der Teilchenpaare  $(\bar{n}, \bar{m})$  sei  $N_{(\bar{n}, \bar{m})}$ . Jedem Teilchen  $\bar{m}$  ordnen wir noch ein Volumen  $V_2$  zu. Das Volumen  $V_2$  soll eine kleine Umgebung der Stelle sein, die von dem Teilchen aus gesehen die Relativkoordinaten  $(r, v)$  hat. Mit

$$|V_2| = \int_{V_2} dr dv$$

definieren wir dann:

$$g_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, r_1, v_1, t, r, v) = \frac{1}{N(\bar{n}, \bar{m})} \cdot \frac{1}{|V_2|} \sum_{(\bar{n}, \bar{m})} \int_{V_1} g_2^{(\bar{n}, \bar{m})}(t, r, v) dr dv. \quad (6)$$

Die Summe soll sich über alle Teilchenpaare  $(\bar{n}, \bar{m})$  erstrecken. Wir werden dann annehmen, daß die Funktion  $g_2$  bezüglich aller Variablen differenzierbar ist. Die Größe  $g_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, r_1, v_1, t, r, v) dr dv$  bezeichnen wir als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich innerhalb des Volumelements  $dr dv$  an der Stelle  $(\mathfrak{R} + r_1 + r, \mathfrak{S} + v_1 + v)$  ein Teilchen befindet, wenn sich an den Stellen  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  und  $(\mathfrak{R} + r_1, \mathfrak{S} + v_1)$  bereits je ein Teilchen befindet, und wir nennen in diesem Falle die Funktion  $g_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, r_1, v_1, t, r, v)$  die Teilchendichte an der Stelle  $(\mathfrak{R} + r_1 + r, \mathfrak{S} + v_1 + v)$ .

Der Ausdruck  $f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) \cdot g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) d\mathfrak{R} d\mathfrak{S} dr dv$  bedeutet die Wahrscheinlichkeit für die gleichzeitige Anwesenheit eines Teilchens in  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  und  $dr dv$ , also an den Stellen  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  und  $(\mathfrak{R} + r, \mathfrak{S} + v)$ . Vertauscht man in dem Produkt  $f_1 \cdot g_1$  die Stellen  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  und  $(\mathfrak{R} + r, \mathfrak{S} + v)$  sinngemäß, so darf sich der Wert des Produktes nicht ändern, und es muß daher die Beziehung gelten:

$$f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) \cdot g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) = f_1(\mathfrak{R} + r, \mathfrak{S} + v, t) \cdot g_1(\mathfrak{R} + r, \mathfrak{S} + v, t, -r, -v) \quad (7)$$

Gl. (7) folgt aber auch unseren Definitionen, was man sich klar machen kann, wenn man in (5) das Volumen  $V_1$  so klein macht, daß man nur mit maximal einem Teilchen in  $V_1$  rechnen muß. Zur rechten Seite von (7) kommen wir dann, wenn wir das Volumen  $V$  um den Vektor  $(r, v)$  verschieben und dann dem Volumen  $V_1$  die Relativkoordinaten  $(-r, -v)$  geben. Es zeigt sich, daß auch nach dieser Verschiebung der Wert des Produktes der rechten Seiten von (4) un(5) unverändert bleibt bis auf Größen, die für kleine  $V_1$  verschwinden.

Aus den Definitionen folgt auch sofort, daß die Integrale der Funktionen  $f_1$  und  $g$  über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum konstante Werte haben. Und zwar gilt, wenn  $N$  die Gesamtzahl der Teilchen unseres Systems ist:

$$N = \int f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}, \quad (8)$$

$$N - 1 = \int g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) dr dv, \quad (9)$$

$$N - 2 = \int g_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, r, v_1, t, r, v) dr dv. \quad (10)$$

Wir werden noch zwei Hilfsfunktionen benötigen, die etwas darüber aussagen, mit welcher Wahrscheinlichkeit wir ein Teilchen finden, auf das eine Kraft von vorgegebener Größe einwirkt. Es sei  $\mathfrak{f}$  ein Kraftvektor und  $d\mathfrak{f}$  ein Volumelement an der Stelle  $\mathfrak{f}$  im Raum der Kraftvektoren. Unsere erste Hilfsfunktionbezeichnung wir mit

$$F(\mathfrak{f}, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t),$$

und es sei  $F(\mathfrak{f}, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) dt d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  die Wahrscheinlichkeit, daß sich zur Zeit  $t$  ein Teilchen innerhalb  $dt d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  befindet. Die zweite Hilfsfunktion ist

$$G(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, \mathfrak{f}, r, v),$$

wobei  $G(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, \mathfrak{f}, r, v) dt dr dv$  die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß sich zur Zeit  $t$  ein Teilchen innerhalb  $dt dr dv$  befindet. Dabei ist  $dr dv$  ein Volum-

element mit den Relativkoordinaten  $(r, v)$  in bezug auf ein Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$ . (Das Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  ist in  $G$  nicht enthalten.)

Die genauen Definitionen der Funktionen  $F$  und  $G$  würden natürlich wie die Definitionen (4) und (5) aussehen. Die dort auftretenden Umgebungen  $V$  in (4) und  $V_1$  in (5) wären noch durch eine Umgebung der Stelle  $\mathfrak{f}$  im Raum der Kraftvektoren zu ergänzen, und die Summen — in (4) wäre  $f_0$  durch (1) zu ersetzen — müßten so eingeschränkt werden, daß sie nur Glieder enthalten, die sich auf Teilchen beziehen, auf die eine Kraft wirkt, die in der Umgebung von  $\mathfrak{f}$  liegt. Wir wollen darauf verzichten, die Definitionen von  $F$  und  $G$  im einzelnen auszuführen.

Von Interesse ist noch der Zusammenhang, der zwischen den Funktionen  $F, G$  und  $f_1, g_1$  besteht. Man erkennt sofort, daß allgemein die Beziehungen bestehen:

$$f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) = \int F(\mathfrak{f}, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) d\mathfrak{f}, \quad (11)$$

$$g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) = \int G(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, \mathfrak{f}, r, v) d\mathfrak{f}. \quad (12)$$

Es bleibt uns nun die Aufgabe, Ausdrücke einzuführen, die etwas über die Kraft aussagen, die auf ein spezielles Teilchen wirkt. Diese Kraft soll sich zusammensetzen aus einem äußeren Feld und der von allen übrigen Teilchen ausgeübten Kraft. Der Einfluß einer eventuellen unser System begrenzenden Wand soll in dem äußeren Feld enthalten sein. Über die von den übrigen Teilchen ausgeübte Kraft wollen wir eine spezielle Voraussetzung einführen: Sie soll sich darstellen lassen als die Summe der Kräfte, die von den einzelnen Teilchen ausgeübt werden. Außerdem wollen wir uns auf den Fall beschränken, daß zwischen den Teilchen geschwindigkeits-unabhängige Zentralkräfte wirken. Diese letzte Einschränkung ist allerdings nicht wesentlich, und es ist leicht möglich, auch andere Kraftgesetze zuzulassen, wenn nur die Kugelsymmetrie der Teilchen gewahrt bleibt. Es sei nun:

$\mathfrak{K}_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t)$  die Kraft, die durch ein äußeres Feld zur Zeit  $t$  auf ein Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  ausgeübt wird.

$\mathfrak{k}(|r|)$  die Kraft, die ein Teilchen auf ein um den Relativvektor  $r$  entferntes Teilchen ausübt. (Der Vektor  $r$  weist auf das Teilchen hin, auf das die Kraft wirkt.)

Dann definieren wir:

$$\mathfrak{K}(g_1; t, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}) = \mathfrak{K}_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) - \int g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) k(|r|) r d\mathfrak{r} dv \quad (13)$$

und

$$\mathfrak{K}(g_2; \mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r_1, v_1) = \mathfrak{K}_0(\mathfrak{R} + r_1, \mathfrak{S} + v_1, t) + k(|r_1|) r_1 - \int g_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, r_1, v_1, t, r, v) k(|r|) r d\mathfrak{r} dv. \quad (14)$$

Mit Hilfe der Funktionen  $F$  und  $G$  können wir auch die Kräfte angeben, die im Mittel auf ein Teilchen wirken. Und zwar erhalten wir als mittlere Kraft auf die Teilchen in der Umgebung der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$ , wenn über die anderen Teilchen keine weiteren Voraussetzungen gemacht sind, den Wert:

$$\frac{1}{f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t)} \int \mathfrak{f} \cdot F(\mathfrak{f}, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) d\mathfrak{f}. \quad (15a)$$

Die mittlere Kraft auf Teilchen in der Umgebung der Stelle  $(\mathfrak{R} + r_1, \mathfrak{S} + v_1)$ , wenn sich gleichzeitig ein Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  befindet, ist

$$\frac{1}{g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r_1, v_1)} \int \mathfrak{f} \cdot G(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, \mathfrak{f}, r_1, v_1) d\mathfrak{f}. \quad (15b)$$

Die Kraft auf ein spezielles Teilchen wird hervorgerufen durch eine bestimmte Verteilungsfunktion, und zwar im ersten Falle durch eine Funktion  $g_1^{(n)}$  und im zweiten Falle durch eine Funktion  $g_2^{(n,m)}$ . Im ersten Falle erhalten wir daher als Kraft auf ein spezielles Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{B})$  (das Teilchen wollen wir mit  $\bar{n}$  bezeichnen):

$$\mathfrak{K}_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) = \int g_1^{(\bar{n})}(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) k(|\mathbf{r}|) \mathbf{r} d\mathbf{r} d\mathbf{v}.$$

Wir betrachten nun eine sehr kleine Umgebung  $V$  der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{B})$ . Es sei  $N_V$  die Teilchenzahl in  $V$ . Die durch (15a) gegebene mittlere Kraft auf die Teilchen in  $V$  ist dann:

$$\begin{aligned} \frac{1}{h} \int \mathbf{t} \cdot \mathbf{F} d\mathbf{t} &= \mathfrak{K}_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) - \frac{1}{N_V} \sum_{\bar{n}} \int g_1^{(\bar{n})}(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) k(|\mathbf{r}|) \mathbf{r} d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ &= \mathfrak{K}_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) - \int \left\{ \frac{1}{N_V} \sum_{\bar{n}} g_1^{(\bar{n})}(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) \right\} k(|\mathbf{r}|) \mathbf{r} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \end{aligned}$$

Wir haben dabei alle in  $V$  liegenden Teilchen durch den Index  $\bar{n}$  gekennzeichnet, und die Summation soll über diese Teilchen erstreckt werden.

Ersetzen wir nun noch die geschweifte Klammer in Analogie zu Gl. (5) durch eine stetige Funktion, so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{h} \int \mathbf{t} \cdot \mathbf{F} d\mathbf{t} &= \mathfrak{K}_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) - \int g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) k(|\mathbf{r}|) \mathbf{r} d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ \int \mathbf{t} \cdot \mathbf{F}(\mathbf{t}, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) d\mathbf{t} &= f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) \cdot \mathfrak{K}(g_1; t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}). \end{aligned} \quad (16a)$$

Für die Funktion  $G$  erhält man unter den gleichen Voraussetzungen die Beziehung

$$\int \mathbf{t} \cdot \mathbf{G}(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, \mathbf{t}, \mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{t} = g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) \cdot \mathfrak{K}(g_2; \mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, \mathbf{r}, \mathbf{v}). \quad (16b)$$

Mit Hilfe der hier eingeführten Funktionen und der Gln. (16a) und (16b) ist es nun möglich, Grundgleichungen für das statistische Verhalten unseres Systems herzuleiten. An einigen Stellen war es allerdings nicht möglich, die Funktionen durch exakte Definitionen einzuführen. Wir mußten die Differenzierbarkeit einiger Funktionen voraussetzen, und wir konnten uns nicht genau darauf festlegen, wie die bei den Definitionen benutzten Volumina zu wählen seien. Wir können uns also auch nur darauf berufen, daß in vielen Fällen die hier eingeführten Größen geeignet sind, den Zustand des Systems zu beschreiben, und auch nur für diese Fälle gilt die nun folgende Ableitung der Differentialgleichungen. Auf die Frage des Gültigkeitsbereiches dieser Theorie werden wir in Teil V noch zurückkommen.

## b) Grundgleichungen für das statistische Verhalten eines einzelnen Systems

### 1. Differentialgleichung für die Funktion $f_1$

Um eine Differentialgleichung für die Funktion  $f_1$  zu erhalten, untersuchen wir, wie sich die Teilchenzahl in einem ortsfesten Volumen  $V$  im  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{B})$ -Raum ändert. Die Zunahme der Teilchenzahl während der Zeit  $dt$  ist gegeben durch:

$$d\mathbf{t} \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{t}} f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) d\mathfrak{R} d\mathfrak{B}. \quad (17)$$

Diese Zunahme kann bedingt sein durch Strömung der Teilchen im Ortsraum oder im Geschwindigkeitsraum. Die Zunahme der Teilchenzahl durch

Strömung im Ortsraum erhalten wir aus:

$$-dt \int_V d\mathfrak{B} d\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{B} f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) = -dt \int_V \mathfrak{B} \nabla_{\mathfrak{R}} f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) d\mathfrak{R} d\mathfrak{B}. \quad (18)$$

Wenn wir die Bilanz der Strömung durch ein Oberflächenelement im Geschwindigkeitsraum ausrechnen, müssen wir beachten, daß sich dort Teilchen mit den verschiedensten Beschleunigungen bewegen. Es ist also noch eine Integration über den gesamten Raum der Kraftvektoren notwendig. Als Zunahme der Teilchenzahl in  $V$  durch Strömung im Geschwindigkeitsraum folgt daher mit  $m$  als Teilchenmasse:

$$-dt \frac{1}{m} \int dt \int_V d\mathfrak{R} d\mathfrak{O} \cdot \mathfrak{t} F(\mathfrak{t}, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t).$$

Daraus erhalten wir mit Gl. (16a):

$$\begin{aligned} -dt \frac{1}{m} \int_V d\mathfrak{R} d\mathfrak{O} \cdot [f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) \mathfrak{R}(g_1; t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B})] \\ = -dt \frac{1}{m} \int_V \nabla_{\mathfrak{R}} \cdot [f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) \mathfrak{R}(g_1; t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B})] d\mathfrak{R} d\mathfrak{B}. \end{aligned} \quad (19)$$

Die Summe der Ausdrücke (18) und (19) liefert die gesamte Strömungsbilanz während  $dt$  und muß daher dem Ausdruck (17) gleich sein. Wegen der Stetigkeit der benutzten Funktion können wir  $V$  beliebig klein machen und erhalten dann die Differentialgleichung

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) + \mathfrak{B} \cdot \nabla_{\mathfrak{R}} f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) + \frac{1}{m} \nabla_{\mathfrak{R}} \cdot [f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) \mathfrak{R}(g_1; t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B})]. \quad (20)$$

Gl. (20) ist die gesuchte Differentialgleichung, der die Funktion  $f_1$  genügen muß. Diese Gleichung reicht allerdings zur Bestimmung von  $f_1$  nicht aus, da sie noch die Funktion  $g_1$  enthält. Es ist daher notwendig, eine Differentialgleichung aufzustellen, die es gestattet, die Funktion  $g_1$  zu bestimmen.

## 2. Differentialgleichung für das Produkt ( $f_1 g_1$ )

Wir suchen jetzt eine Differentialgleichung, der die Funktion  $g_1$  genügt. Es wird sich zeigen, daß wir dabei nicht eine Differentialgleichung für die Funktion  $g_1$  alleine, sondern für das Produkt ( $f_1 g_1$ ) erhalten. Zur Herleitung werden wir die Bezeichnungsweise benutzen, die bereits bei der Definition von  $g_1$  eingeführt wurde. Es sei also wieder  $V$  eine Umgebung der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{B})$ , in der die mit  $\bar{n}$  bezeichneten Teilchen liegen. Jedem dieser Teilchen wird ein Volumen  $V_1$  zugeordnet, das in bezug auf das Teilchen die Relativkoordinaten  $(\mathfrak{r}, \mathfrak{v})$  hat. Wir wollen voraussetzen, daß  $V_1$  so klein ist, daß alle die Fälle, in denen sich zwei oder mehr Teilchen gleichzeitig in  $V_1$  befinden, vernachlässigt werden können. Der Ausdruck

$$\int_{V_1} f_1(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}, t) g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, \mathfrak{r}, \mathfrak{v}) d\mathfrak{R} d\mathfrak{B} d\mathfrak{r} d\mathfrak{v} \quad (21)$$

hat dann folgende Bedeutung: Er gibt die Zahl der Fälle an, in denen sich in einem der den in  $V$  liegenden Teilchen zugeordneten Volumina  $V_1$  ein Teilchen befindet.



Es soll nun untersucht werden, wie sich dieser Ausdruck mit der Zeit ändert. Während der Zeit  $dt$  ist seine Zunahme gegeben durch:

$$dt \int_V \int_{V_1} \frac{\partial}{\partial t} (f_1 g_1) d\mathcal{R} d\mathcal{B} dr dv. \quad (22)$$

Sie kann bedingt sein durch zwei Arten von Ereignissen: Es kann bei einem in  $V$  befindlichen Teilchen sich während  $dt$  die Besetzung von  $V_1$  ändern, und es kann ein Teilchen, bei dem das Volumen  $V_1$  besetzt ist, während  $dt$  in  $V$  hinein- oder herauswandern<sup>4)</sup>. Die Strömungsbilanz dieser beiden Prozesse wollen wir nun berechnen.

Für die Änderung der Besetzung von  $V_1$  erhalten wir die Strömungsbilanz während  $dt$  im Ortsraum aus:

$$\begin{aligned} -dt \int_V d\mathcal{R} d\mathcal{B} f_1(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t) \int_{V_1} \phi dv dv_0 \cdot v g_1(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t, r, v) \\ = -dt \int_V \int_{V_1} v \cdot \nabla_r [f_1(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t) g_1(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t, r, v)] d\mathcal{R} d\mathcal{B} dr dv. \end{aligned} \quad (23)$$

Für die Strömungsbilanz im Geschwindigkeitsraum ist zu beachten, daß sowohl die aus- und einströmenden Teilchen an der Stelle  $(\mathcal{R} + r, \mathcal{B} + v)$  als auch die Teilchen an der Stelle  $(\mathcal{R}, \mathcal{B})$  irgendwelchen Kräften ausgesetzt sind. Die mittlere Kraft auf die Teilchen an der Stelle  $(\mathcal{R} + r, \mathcal{B} + v)$  ist durch den Ausdruck (15b) gegeben. Daraus erhält man mit (16b) die Kraft

$$\mathcal{K}(g_2; \mathcal{R}, \mathcal{B}, t, v). \quad (24)$$

Bei der Ausrechnung der mittleren Kraft auf die Teilchen an der Stelle  $(\mathcal{R}, \mathcal{B})$  muß die Anwesenheit eines Teilchens an der Stelle  $(\mathcal{R} + r, \mathcal{B} + v)$  berücksichtigt werden, da diese Kraft nur dann zu einer zeitlichen Änderung des Ausdrucks (21) führt, wenn sich die Besetzung von  $V_1$  ändert. Die mittlere Kraft auf die Teilchen an der Stelle  $(\mathcal{R}, \mathcal{B})$  ist nach (15b) und (16b):

$$\begin{aligned} \frac{1}{g_1(\mathcal{R} + r, \mathcal{B} + v, t, -r, -v)} \int \mathcal{K} G(\mathcal{R} + r, \mathcal{B} + v, t, \mathcal{K}, -r, -v) d\mathcal{K} \\ = \mathcal{K}(g_2; \mathcal{R} + r, \mathcal{B} + v, t, -r, -v). \end{aligned} \quad (25)$$

Nach (24), (25) ist die mittlere relative Beschleunigung der Teilchen in bezug auf das Volumen  $V_1$  gegeben durch:

$$\frac{1}{m} [\mathcal{K}(g_2; \mathcal{R}, \mathcal{B}, t, r, v) - \mathcal{K}(g_2; \mathcal{R} + r, \mathcal{B} + v, t, -r, -v)]. \quad (26)$$

Mit (26) erhalten wir dann den zu (23) analogen Ausdruck der Strömungsbilanz während  $dt$  im Geschwindigkeitsraum:

$$\begin{aligned} -dt \frac{1}{m} \int_V d\mathcal{R} d\mathcal{B} f_1(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t) \int_{V_1} \phi dr dv_0 \cdot [\mathcal{K}(g_2; \mathcal{R}, \mathcal{B}, t, r, v) \\ - \mathcal{K}(g_2; \mathcal{R} + r, \mathcal{B} + v, t, -r, -v)] g_1(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t, r, v) \\ = -dt \frac{1}{m} \int_V \int_{V_1} v \cdot \{ (f_1 g_1) [\mathcal{K}(g_2; \mathcal{R}, \mathcal{B}, t, r, v) \\ - \mathcal{K}(g_2; \mathcal{R} + r, \mathcal{B} + v, t, -r, -v)] \} d\mathcal{R} d\mathcal{B} dr dv. \end{aligned} \quad (27)$$

<sup>4)</sup> Wir vernachlässigen alle die Fälle, in denen sich während  $dt$  die Besetzung von  $V$  und  $V_1$  geändert hat, da ihre Zahl sich wie  $(dt)^2$  verhält.



Es bleibt nun noch die Zahl der Fälle während  $dt$  zu berechnen, in denen ein Teilchen, bei dem das Volumen  $V_1$  besetzt ist, nach  $V$  einwandert. Die Dichte an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  der Teilchen, bei denen das Volumen  $V_1$  besetzt ist, ist:

$$f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) \int_{V_1} g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) dr dv. \quad (28)$$

Die Zahl derjenigen von diesen Teilchen, die während  $dt$  im Ortsraum nach  $V$  einströmen, ist:

$$\begin{aligned} -dt \int_V d\mathfrak{S} d\mathfrak{O} \mathfrak{R} \cdot \{ \mathfrak{S} f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) \int_{V_1} g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) dr dv \} \\ = -dt \int_V \int_{V_1} \mathfrak{S} \cdot \nabla_{\mathfrak{R}} (f_1 g_1) d\mathfrak{R} d\mathfrak{S} dr dv. \end{aligned} \quad (29)$$

Die Dichte an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  der Teilchen, bei denen das Volumelement  $dr dv$  mit den Relativkoordinaten  $(r, v)$  durch ein Teilchen besetzt ist, ist:

$$f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) dr dv.$$

Auf diese Teilchen wirkt im Mittel die durch (25) gegebene Kraft, und wir erhalten daher für die Teilchen des Ausdrucks (28) als Strömungsbilanz im Geschwindigkeitsraum:

$$\begin{aligned} -dt \frac{1}{m} \int_{V_1} dr dv \int_V d\mathfrak{S} d\mathfrak{R} d\mathfrak{O} \mathfrak{R} \cdot \{ \mathfrak{R} (g_2; \mathfrak{R} + r, \mathfrak{S} + v, t, -r, -v) f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v) \} \\ = -dt \frac{1}{m} \int_V \int_{V_1} \int_V d\mathfrak{S} \cdot [(f_1 g_1) \mathfrak{R} (g_2; \mathfrak{R} + r, \mathfrak{S} + v, t, -r, -v)] d\mathfrak{R} d\mathfrak{S} dr dv. \end{aligned} \quad (30)$$

Der Ausdruck (22) muß nun gleich sein der Summe der rechten Seiten von (23), (27), (29) und (30). Wir kommen dann, wenn wir zu kleinen  $V$  und  $V_1$  übergehen, zu der Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\partial}{\partial t} (f_1 g_1) + \mathfrak{S} \cdot \nabla_{\mathfrak{R}} (f_1 g_1) + \frac{1}{m} \nabla_{\mathfrak{S}} \cdot [(f_1 g_1) \mathfrak{R} (g_2; \mathfrak{R} + r, \mathfrak{S} + v, t, -r, -v)] \\ - \mathfrak{S} \cdot \nabla_r (f_1 g_1) - \frac{1}{m} \nabla_v \cdot [(f_1 g_1) \mathfrak{R} (g_2; \mathfrak{R} + r, \mathfrak{S} + v, t, -r, -v)] \\ + (\mathfrak{S} + v) \cdot \nabla_r (f_1 g_1) + \frac{1}{m} \nabla_v \cdot [(f_1 g_1) \mathfrak{R} (g_2; \mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v)] \end{aligned} \quad (31)$$

mit

$$(f_1 g_1) = f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, r, v).$$

Gl. (31) ist die von uns gesuchte Differentialgleichung für das Produkt  $(f_1 g_1)$ . Sie enthält allerdings außer  $f_1$  und  $g_1$  auch noch die Funktion  $g_2$ , und wir könnten nun als nächste Näherung eine Differentialgleichung für das Produkt  $(f_1 g_1 g_2)$  herleiten. Doch wollen wir uns mit den Differentialgleichungen (20) und (31) begnügen, da bei ihrer Herleitung bereits alle wesentlichen Gedanken zum Ausdruck kamen. Alle übrigen Differentialgleichungen werden wir aus Teil IV entnehmen. In Teil V werden wir dann die Gln. (20) und (31) zusammen mit den Gln. (47) aus Teil IV weiter diskutieren.

## IV. Das mittlere Verhalten von unendlich vielen Systemen

Wir wollen in diesem Teil den zweiten in der Einführung angedeuteten Weg beschreiten, um das Verhalten von Systemen, die den Gesetzen der klassischen Physik gehorchen, statistisch zu beschreiben, d. h., wir werden das mittlere Verhalten unendlich vieler Systeme untersuchen. Von diesen Systemen setzen wir voraus, daß jedes von ihnen genau  $N$  gleiche, kugelsymmetrische Teilchen enthält. Die Systeme sollen in allen äußeren Bedingungen übereinstimmen. Wechselwirkungsprozesse der Teilchen, die zu einer Anregung innerer Freiheitsgrade führen, seien ausgeschlossen.

Die Lage jedes einzelnen Teilchens werden wir durch den Ortsvektor  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{B})$  seines Mittelpunktes im Orts- und Geschwindigkeitsraum charakterisieren. Sind in einem System Ort und Geschwindigkeit eines jeden Teilchens bekannt, so ist sein Zustand eindeutig gegeben.

Im  $6N$ -dimensionalen Phasenraum wird dann der augenblickliche Zustand eines Systems durch einen Punkt, den wir Ort des Systems nennen wollen, wiedergegeben. Den Ort des Systems wollen wir in der Form  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \dots, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{B}_N)$  angeben, und diese Angabe sagt dann nur aus, daß sich an jeder der Stellen  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1), \dots, (\mathfrak{R}_N, \mathfrak{B}_N)$  je ein Teilchen befindet. Die Indices können daher beliebig vertauscht werden, wenn nur zusammengehörige  $(\mathfrak{R}_n, \mathfrak{B}_n)$  wieder gleiche Indices erhalten. Der Ort des Systems ist also im  $6N$ -dimensionalen Raum nicht eindeutig festgelegt. Es gibt vielmehr  $N!$ -Möglichkeiten, die Index-Paare zu vertauschen, und daher entsprechen auch jedem System  $N!$ -Punkte im Phasenraum. Trotzdem wird im folgenden immer nur von einem Punkt gesprochen, der den Zustand des Systems festlegt. Wir werden nur mit einem der Punkte rechnen, aber da wir uns nicht darauf festlegen, welchen wir auswählen, gelten unsere Aussagen dann für alle gleichwertigen Punkte.

## a) Die Ausgangsgleichung

Gegeben sei uns nun eine Menge von Systemen, die den bereits angeführten Voraussetzungen genügen und deren mittleres Verhalten untersucht werden soll. Es sei  $d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{B}_1 \dots d\mathfrak{R}_N d\mathfrak{B}_N$  ein Volumelement an der Stelle  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \dots, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{B}_N)$ . Greifen wir nun aus der Menge unserer Systeme ein einzelnes System heraus, so sei die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich dieses System zur Zeit  $t$  in  $d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{B}_1 \dots d\mathfrak{R}_N d\mathfrak{B}_N$  befindet, gegeben durch:

$$f_N(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \dots, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{B}_N, t) d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{B}_1 \dots d\mathfrak{R}_N d\mathfrak{B}_N.$$

Die Menge unserer Systeme sei so beschaffen, daß die Funktion  $f_N$  bezüglich aller Variablen differenzierbar ist. Wie man leicht einsieht, ändert  $f_N$  seinen Wert nicht, wenn man die Indexpaare beliebig vertauscht.

Da  $f_N d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{B}_N$  eine Wahrscheinlichkeit ist, muß das Integral darüber den Wert 1 haben, wenn wir über einen Bereich integrieren, der alle denkbaren Systemorte genau einmal enthält. Nun ist im gesamten Phasenraum jeder Systemort  $N!$ -mal enthalten. Der Phasenraum enthält daher  $N!$  derartige Bereiche, und wir erhalten daher bei der Integration über den gesamten Phasenraum:

$$N! = \int f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{B}_N. \quad (32)$$

Wir wollen nun eine Differentialgleichung für  $f_N$  ableiten und betrachten zu diesem Zweck in unserm  $6N$ -dimensionalen Raum zur Zeit  $t$  ein kleines

Volumen  $V_t$ . Die Wahrscheinlichkeit  $w$ , daß ein beliebig herausgegriffenes System zur Zeit  $t$  in  $V_t$  liegt, ist dann:

$$w = \int_{V_t} f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{B}_N. \quad (33)$$

Von dem Volumen  $V_t$  nehmen wir nun an, daß es sich mit den Systemen verschiebt. Die Größe  $w$  ist dann eine Konstante. Zur Zeit  $t + dt$  ist  $V_t$  in das Volumen  $V_{t+dt}$  übergegangen. Dann können wir die Konstante  $w$  auch erhalten aus

$$w = \int_{V_{t+dt}} f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t + dt) d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{B}_N,$$

und diese Beziehung führt, wenn wir Größen zweiter Ordnung in  $dt$  vernachlässigen, zu der Gleichung:

$$w = dt \int_{V_t} \frac{\partial}{\partial t} f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{B}_N + \int_{V_{t+dt}} f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{B}_N. \quad (34)$$

Die beiden Volumina  $V_{t+dt}$  und  $V_t$  überdecken sich bis auf eine Haut, deren Dicke sich wie  $dt$  verhält. Wir wollen diese Haut mit  $V_{t+dt} - V_t$  bezeichnen und dabei den von  $V_{t+dt}$  stammenden Anteil positiv und den von  $V_t$  stammenden Anteil negativ rechnen. Aus (33) und (34) folgt dann:

$$0 = dt \int_{V_t} \frac{\partial}{\partial t} f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{B}_N + \int_{V_{t+dt} - V_t} f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{B}_N. \quad (35)$$

Nun müssen wir noch einen Vektor  $\mathfrak{K}(h_N; \dots)$  einführen. Es sei:

$$\mathfrak{K}(h_N; \mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \dots, \mathfrak{R}_{K-1}, \mathfrak{B}_{K-1}, \mathfrak{R}_{K+1}, \mathfrak{B}_{K+1}, \dots, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{B}_N, t, \mathfrak{R}_K, \mathfrak{B}_K)$$

die Kraft, die auf ein Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}_K, \mathfrak{B}_K)$  zur Zeit  $t$  wirkt, wenn sich die übrigen Teilchen an den Stellen befinden, die links von  $t$  angegeben sind. (Die Bedeutung der Funktion  $h_N$  in  $\mathfrak{K}(h_N; \dots)$  kann erst später im Rahmen weiterer Definitionen erklärt werden.)

Wir setzen nun von  $V_t$  voraus, daß für beliebiges  $n$  und  $m$  der Bereich, der durch  $V_t$  aus dem  $\mathfrak{R}_n$ - und  $\mathfrak{B}_m$ -Raum herausgeschnitten wird, unabhängig davon ist, welchen Wert die übrigen Variablen haben. Dann läßt sich in (35) die Integration in Teilintegrale über die einzelnen Haut-Anteile der  $\mathfrak{R}_n$  und  $\mathfrak{B}_m$  zerlegen. Die Dicke der Haut ist jeweils die Projektion der zugehörigen  $\mathfrak{B} dt$  bzw.  $\frac{1}{m} \mathfrak{K}(h_N; \dots) dt$  auf die Oberflächennormale. Drücken wir außerdem noch die Funktion  $f_N$  durch ihren Wert an der Oberfläche von  $V_t$

aus — dabei machen wir einen Fehler, der wie  $(dt)^2$  klein wird — so können wir (35) schreiben:

$$\begin{aligned} 0 = & dt \int_{V_i} \frac{\partial}{\partial t} f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{B}_N \\ & + dt \sum_K \int \dots \int_{V_i} \phi d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{R}_{K-1} d\mathfrak{R}_{K+1} \dots d\mathfrak{R}_N d\mathfrak{B}_1 \dots d\mathfrak{B}_N d\mathfrak{R}_K \\ & \cdot \mathfrak{B}_K f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) \\ & + dt \cdot \frac{1}{m} \sum_K \int \dots \int_{V_i} \phi d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{R}_N d\mathfrak{B}_1 \dots d\mathfrak{B}_{K-1} d\mathfrak{B}_{K+1} \dots d\mathfrak{B}_N \\ & \cdot d\mathfrak{R}_K [f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) \mathfrak{R}(h_N; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{K-1}, \mathfrak{R}_{K+1}, \dots, \mathfrak{B}_N, t, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{B}_K)]. \end{aligned}$$

Dabei sollen sich die Integrationen jeweils über den Oberflächenanteil der durch den Index  $k$  hervorgehobenen Variablen  $\mathfrak{R}_K$  (in der ersten Summe) und  $\mathfrak{B}_K$  (in der zweiten Summe) und bei den übrigen Variablen über den ganzen Anteil um Volumen  $V_i$  erstrecken. Mit  $m$  wurde die Masse eines Teilchens bezeichnet. Mit Hilfe des Gaußschen Integralsatzes erhalten wir aus der letzten Gleichung sofort für kleine  $V_i$  die Gültigkeit der Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{\partial}{\partial t} f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) + \sum_K \mathfrak{B}_K \cdot V_{\mathfrak{R}_K} f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) \\ & + \frac{1}{m} \sum_K V_{\mathfrak{B}_K} \\ & \cdot [f_N(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_N, t) \mathfrak{R}(h_N; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{K-1}, \mathfrak{R}_{K+1}, \dots, \mathfrak{B}_N, t, \mathfrak{R}_K, \mathfrak{B}_K)]. \end{aligned} \quad (36)$$

Diese Gleichung werden wir im Abschnitt c) als Ausgangsgleichung benutzen, um daraus durch einfache Integrationen ein System von Differentialgleichungen herzuleiten. Für den Fall, daß

$$0 = \sum_K V_{\mathfrak{B}_K} \cdot \mathfrak{R}(h_N; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{K-1}, \mathfrak{R}_{K+1}, \dots, \mathfrak{B}_N, t, \mathfrak{R}_K, \mathfrak{B}_K),$$

erweist sich Gl. (36) als äquivalent mit dem Liouvilleschen Satz. Gl. (36) führt dann nämlich zu der Beziehung

$$\begin{aligned} f_N[\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \dots, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{B}_N, t] = & f_N \left[ \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{B}_1 dt, \mathfrak{B}_1 \right. \\ & \left. + \frac{1}{m} \mathfrak{R}(\dots, t, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1) dt, \dots, \mathfrak{R}_N + \mathfrak{B}_N dt, \mathfrak{B}_N + \frac{1}{m} \mathfrak{R}(\dots, t, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{B}_N) dt, t + dt \right]. \end{aligned}$$

Die Funktion  $f_N$  hat dann also in einem Punkt, der sich mit den Systemen mitbewegt, zu allen Zeiten den gleichen Wert. Nun ist aber auch die durch Gl. (33) gegebene Wahrscheinlichkeit  $w$  eine Konstante, wenn das Integrationsvolumen mitbewegt wird. Dann muß aber die Größe von  $V_i$  selbst eine Konstante sein, und damit ist die Äquivalenz zwischen Gl. (36) und dem Liouvilleschen Satz nachgewiesen.

#### b) Definitionen

Es sei  $f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) d\mathfrak{R} d\mathfrak{B}$  für kleine  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{B}$  — d. h. für  $f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) d\mathfrak{R} d\mathfrak{B} \ll 1$  — die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem beliebig aus der Menge unserer Systeme herausgegriffenen System sich zur Zeit  $t$  ein Teilchen in  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{B}$  befindet. Daraus folgt sofort, daß man  $f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t)$  auch auffassen kann als mittlere

Teilchendichte — gemittelt über alle Systeme — zur Zeit  $t$  an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  des 6-dimensionalen  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$ -Raumes. Aus dieser Überlegung ergibt sich auch die Normierung der Funktion  $f_1$ . Integriert man über den ganzen  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$ -Raum, so ist:

$$N = \int f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}. \quad (37)$$

Wir wollen nun eine Funktion  $h_n$  definieren, die die mittlere Teilchendichte an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  für den Fall angibt, daß wir bereits  $n$  Orte kennen, die durch ein Teilchen besetzt sind. Diese  $n$  Orte, die sämtlich voneinander verschieden sind, bezeichnen wir mit  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1), \dots, (\mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n)$  und es seien  $U_1, \dots, U_n$  sehr kleine, sich nicht überdeckende Umgebungen dieser Punkte. Wir greifen nun aus der Menge unserer Systeme alle diejenigen heraus, bei denen alle Umgebungen  $U_1, \dots, U_n$  durch je ein Teilchen besetzt sind. Die Umgebungen seien so klein, daß wir die Wahrscheinlichkeit dafür vernachlässigen können, daß sich gleichzeitig zwei Teilchen desselben Systems in der gleichen Umgebung befinden. Aus den herausgegriffenen Systemen denken wir uns die in den Umgebungen  $U$  liegenden Teilchen entfernt. Dann sei  $h'_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}) d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  für kleine  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem beliebig aus unserer Teilmenge herausgegriffenen System sich zur Zeit  $t$  ein Teilchen in  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  befindet. Wir lassen nun die Umgebungen  $U$  beliebig klein werden. Entsprechend wird dann auch die herausgegriffene Teilmenge eingeschränkt, und die Funktion  $h'_n$  konvergiert gegen eine Funktion, die wir  $h_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  nennen wollen.

In Analogie zu  $f_1$  können wir auch  $h_n$  auffassen als eine mittlere Teilchendichte zur Zeit  $t$  an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$ . Der Mittelwert ist über alle Systeme zu erstrecken, bei denen sich zur Zeit  $t$  in sehr kleinen Umgebungen der Punkte  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1), \dots, (\mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n)$  je ein Teilchen befindet. Berücksichtigen wir noch, daß diese  $n$  Teilchen in  $h_n$  nicht enthalten sind, so erhalten wir die Normierung:

$$N - n = \int h_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}) d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}. \quad (38)$$

In  $h_n$  sind selbstverständlich alle Indexpaare der links von  $t$  stehenden Variablen vertauschbar.

Wir werden die Größe  $f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  für kleine  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  auch bezeichnen als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  ein Teilchen befindet, wenn über die Verteilung der übrigen Teilchen keine Voraussetzung gemacht ist. Analog bezeichnen wir

$$h_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}) d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$$

für kleine  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in  $d\mathfrak{R} d\mathfrak{S}$  ein Teilchen befindet, wenn sich auch an den Stellen  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1), \dots, (\mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n)$  je ein Teilchen befindet.

Aus den Funktionen  $h$  und  $f_1$  lassen sich nun weitere Funktionen zusammensetzen, und wir definieren:

$$f_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t) = f_1(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, t) \cdot h_1(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, t, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2) \cdots h_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{S}_{n-1}, t, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n). \quad (39)$$

Die Bedeutung von  $f_n$  erhalten wir aus den Definitionen der Funktionen  $f_1$  und  $h$ . Es ist

$$f_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t) d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{S}_1 \cdots d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{S}_n$$

für kleine  $d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{B}_1, \dots, d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{B}_n$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem beliebig aus der Gesamtmenge unserer Systeme herausgegriffenen System zur Zeit  $t$  die Volumelemente  $d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{B}_1, \dots, d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{B}_n$  durch je ein Teilchen besetzt sind. Aus dieser Bedeutung folgt auch, daß in  $f_n$  die Indexpaare aller Variablen vertauschbar sind. Wenden wir die Definition auf den Fall  $n = N$  an, so kommen wir zu einer Funktion  $f_N$ , die mit der in Gl. (36) auftretenden Funktion  $f_N$  identisch ist. Die Größe  $f_n d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{B}_n$  werden wir auch als Wahrscheinlichkeit dafür bezeichnen, daß sich innerhalb  $d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{B}_1, \dots, d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{B}_n$  gleichzeitig je ein Teilchen befindet.

Einige einfache Zusammenhänge zwischen Funktionen  $f$  und  $h$  verschiedener Indices lassen sich leicht aus den Definitionen ableiten. So folgt direkt aus der Definition (39), wenn man sie auf  $f_n$  und  $f_{n+1}$  anwendet, die allgemeine Beziehung

$$h_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{B}_n, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}) = \frac{f_{n+1}(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{B}_n, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t)}{f_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{B}_n, t)}. \quad (40)$$

Wenden wir Gl. (38) auf  $h_{n-1}$  an, so erhalten wir im Zusammenhang mit der Definition (39) die Beziehung:

$$\int f_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{B}_n, t) d\mathfrak{R}_k d\mathfrak{B}_k = (N - n + 1) f_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{B}_n, t). \quad (41)$$

Schließlich suchen wir noch einen Wert für das Integral  $\int h_{n-1} h_n d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{B}_n$ . Dieses Integral läßt sich nun mit (40) und (41) sofort auswerten:

$$\int h_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{B}_n) h_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_n, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}) d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{B}_n = (N - n) h_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}). \quad (42)$$

Im folgenden werden wir nur den Fall geschwindigkeitsunabhängiger Zentralkräfte behandeln. Außerdem werden wir noch ein äußeres Feld einführen, in dem auch der Einfluß eventueller die Systeme begrenzender Wände enthalten sein soll. Es sei:

$\mathfrak{N}_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t)$  die Kraft, die durch ein äußeres Feld zur Zeit  $t$  auf ein Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{B})$  ausgeübt wird.

$k(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1|)(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1)$  die Kraft, die ein Teilchen, das sich an der Stelle  $\mathfrak{R}_1$  befindet, auf ein Teilchen ausübt, das sich an der Stelle  $\mathfrak{R}$  befindet.

Die in Gl. (36) auftretende Kraft  $\mathfrak{N}(h_N; \dots)$  hat dann die Form

$$\begin{aligned} \mathfrak{N}(h_N; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{B}_N, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k) \\ = \mathfrak{N}_0(\mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k, t) + \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N k(|\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_m|)(\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_m). \end{aligned} \quad (43)$$

Für beliebige  $n$  werden wir definieren:

$$\begin{aligned} \mathfrak{N}(h_n; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{B}_n, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k) \\ = \mathfrak{N}_0(\mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k, t) + \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^n k(|\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_m|)(\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_m) \\ + \int h_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_n, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}) k(|\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}|)(\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}) d\mathfrak{R} d\mathfrak{B}. \end{aligned} \quad (44)$$

Die Definition (44) gilt auch für  $n = N$ , denn wegen  $h_N = 0$  verschwindet in dem Falle  $n = N$  das Integral auf der rechten Seite von (44), und wir er-



halten den Ausdruck (43). Benutzen wir die Normierungsgleichung (38) und außerdem die Beziehung (42), so erhalten wir aus (44) durch einfache Integration die Rekursionsformel:

$$\begin{aligned} (N-n+1) \mathfrak{R}(h_{n-1}; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k) \\ = \int h_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{B}_n) \\ \mathfrak{R}(h_n; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{B}_n, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k) d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{B}_n. \end{aligned} \quad (45)$$

Multiplikation von (45) mit  $f_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t)$  führt wegen  $f_{n-1} h_{n-1} = f_n$  zu einer anderen Form der Rekursionsformel:

$$\begin{aligned} (N-n+1) f_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t) \mathfrak{R}(h_{n-1}; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k) \\ = \int f_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_n, t) \mathfrak{R}(h_n; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{B}_n, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k) d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{B}_n. \end{aligned} \quad (46)$$

Beide Rekursionsformeln gelten nur für  $n \neq k$ .

### c) Das System der Differentialgleichungen

Nach den Vorbereitungen des vorigen Abschnitts wollen wir nun an die Umformung von Gl. (36) herangehen. Und zwar behaupten wir, daß für alle  $n$ , die kleiner oder gleich  $N$  sind, eine Differentialgleichung gilt von der Form:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\partial}{\partial t} f_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_n, t) + \sum_{k=1}^n \mathfrak{B}_k \cdot \nabla_{\mathfrak{B}_k} f_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_n, t) + \frac{1}{m} \sum_{k=1}^n \nabla_{\mathfrak{B}_k} \\ \cdot [f_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_n, t) \mathfrak{R}(h_n; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{B}_n, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k)]. \end{aligned} \quad (47)$$

Gl. (47) liefert das von uns gesuchte System von Differentialgleichungen.  $m$  bedeutet wieder die Masse eines Teilchens. Für  $n = N$  ist Gl. (47) jedenfalls richtig, da sie dann mit Gl. (36) identisch wird. Die Gültigkeit für alle übrigen  $n$  erhalten wir durch einen Schluß von  $n$  auf  $n-1$ . Zu diesem Zweck integrieren wir Gl. (47) über den gesamten  $(\mathfrak{R}_n, \mathfrak{B}_n)$ -Raum. In beiden Summen verwandelt sich dabei jeweils das Glied mit  $k = n$  in ein Oberflächenintegral, und diese Oberflächenintegrale verschwinden, wenn wir eine beschränkte Gesamtenergie der Systeme voraussetzen. Die restlichen Integrale in (47) lassen sich dann mit Hilfe von Gl. (41) und Gl. (46) auswerten. Wir erhalten dann:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\partial}{\partial t} (N-n+1) f_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t) + \sum_{k=1}^{n-1} (N-n+1) \mathfrak{B}_k \\ \cdot \nabla_{\mathfrak{B}_k} f_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t) + \frac{1}{m} \sum_{k=1}^{n-1} (N-n+1) \nabla_{\mathfrak{B}_k} \\ \cdot [f_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t) \mathfrak{R}(h_{n-1}; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{B}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{B}_{n-1}, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k)]. \end{aligned} \quad (48)$$

Streicht man den gemeinsamen Faktor  $(N-n+1)$  fort, so wird Gl. (48) identisch mit (47) für  $(n-1)$  statt  $n$ . Da (47) für  $n = N$  mit unserer Ausgangsgleichung übereinstimmt, ist damit bewiesen, daß Gl. (47) für beliebige  $n$  gilt.

Von den Differentialgleichungen (47) ist jede einzelne in unserer Menge von Systemen exakt gültig. Haben wir eine Lösung  $f_n$ , so liefert (41) alle



Lösungen  $f$  der Differentialgleichungen mit kleineren Indices. Die Lösung  $f_1$  der Ausgangsgleichung würde daher das Aufstellen der übrigen Differentialgleichungen überflüssig machen. Der Sinn der übrigen Differentialgleichungen ist also der, eine geeignete Ausgangsposition für Näherungsrechnungen beliebiger Genauigkeit zu liefern.

### V. Bedeutung der statistischen Theorien für das Verhalten eines einzelnen Systems

In den Teilen III und IV haben wir statistische Untersuchungen über das Verhalten von Systemen, die aus vielen Teilchen bestehen, angestellt. Das Ergebnis der Untersuchungen in III wollen wir als „Statistik des einzelnen Systems“ bezeichnen, und im Gegensatz dazu wollen wir von IV als von der „Statistik vieler Systeme“ sprechen. Trotzdem erstreben wir aber in beiden Fällen eine Möglichkeit, Aussagen über das Verhalten irgendeines speziellen, praktisch vorgegebenen Systems machen zu können. Diesem Zweck sind die Gedankengänge und Definitionen bei der Statistik des einzelnen Systems angepaßt. Diese Statistik hat aber verschiedene Nachteile, und diese Nachteile beruhen wesentlich darauf, daß in der klassischen Physik das Verhalten unseres Systems ohne statistische Gesetzmäßigkeiten exakt zu beschreiben ist. Statistische Begriffe wurden vielmehr erst von uns mit notwendigerweise unexakten Definitionen eingeführt. Trotzdem erscheinen die Definitionen gerechtfertigt, doch wird diese Rechtfertigung z. B. bei den Funktionen  $g_n$  mit steigendem Index immer fraglicher. Aus diesem Grunde wurde die Näherung auch nicht weitergetrieben als bis zur Gl. (31). Ein oder zwei weitere Näherungen hätte man vielleicht noch rechtfertigen können, aber für große  $n$  ist es jedenfalls sinnlos, eine Funktion  $g_n$  analog zu  $g_1$  und  $g_2$  zu definieren.

Anders ist die Lage bei der Statistik vieler Systeme. Dort sind sämtliche Definitionen exakt und alle Gleichungen bis zur  $N$ -ten Näherung streng gültig. Bei der Statistik vieler Systeme ist es dagegen fraglich, wie wir von dort zu Aussagen über ein spezielles System kommen sollen. Wir wollen daher zuerst nachweisen, daß die Differentialgleichungen, die wir aus den Vorstellungen der Statistik des einzelnen Systems abgeleitet haben, äquivalent sind mit den beiden ersten Näherungen der Statistik vieler Systeme.

Zu diesem Zweck definieren wir auch für die Statistik vieler Systeme Funktionen, die wir mit  $g_n$  und  $\mathfrak{R}(g_n; \dots)$  bezeichnen. Es sei:

$$\begin{aligned} g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, r, v) &= h_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, \mathfrak{R} + r, \mathfrak{B} + v), \\ g_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, r_1, v_1, t, r, v) &= h_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, \mathfrak{R} + r_1, \mathfrak{B} + v_1, t, \mathfrak{R} + r_1 + r, \mathfrak{B} + v_1 + v) \\ \mathfrak{R}(g_1; t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}) &= \mathfrak{R}(h_1; t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}), \\ &= \mathfrak{R}_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) - \int g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, r, v) k(|r|) r \, dr \, dv, \\ \mathfrak{R}(g_2; \mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, r_1, v_1) &= \mathfrak{R}(h_2; \mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, \mathfrak{R} + r_1, \mathfrak{B} + v_1) \\ &= \mathfrak{R}_0(\mathfrak{R} + r_1, \mathfrak{B} + v_1, t) + k(|r_1|) r_1 \\ &\quad - \int g_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, r_1, v_1, t, r, v) k(|r|) r \, dr \, dv. \end{aligned}$$

Dann ist auch:

$$f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t) g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, t, r, v) = f_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{B}, \mathfrak{R} + r, \mathfrak{B} + v, t).$$

Durch diese Definitionen haben wir einander entsprechenden Funktionen, die in den Teilen III und IV auf verschiedenen Wegen eingeführt wurden,

dieselbe Bezeichnung geben. Es bleibt nun nur noch zu zeigen, daß mit diesen Bezeichnungen die beiden ersten Näherungen der Statistik vieler Systeme formal übereinstimmen mit den Differentialgleichungen (20) und (31) der Statistik des einzelnen Systems.

Die erste Näherung der Statistik vieler Systeme erhalten wir aus (47) für  $n = 1$ :

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) + \mathfrak{S} \cdot \nabla_{\mathfrak{R}} f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) + \frac{1}{m} \nabla_{\mathfrak{S}} \cdot [f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) \mathfrak{K}(h_1; t, \mathfrak{R}, \mathfrak{S})]. \quad (49)$$

Es ist sofort zu sehen, daß in der neuen Schreibweise Gl. (49) mit Gl. (20) identisch ist.

Die zweite Näherung der Statistik vieler Systeme folgt aus (47) für  $n = 2$ . Mit

$$f_2 = f_2(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2, t)$$

erhalten wir:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} f_2 + \mathfrak{S}_1 \cdot \nabla_{\mathfrak{R}_1} f_2 + \frac{1}{m} \nabla_{\mathfrak{S}_1} \cdot [f_2 \mathfrak{K}(h_2; \mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2, t, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1)] \\ + \mathfrak{S}_2 \cdot \nabla_{\mathfrak{R}_2} f_2 + \frac{1}{m} \nabla_{\mathfrak{S}_2} \cdot [f_2^* \mathfrak{K}(h_2; \mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, t, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2)]. \quad (50)$$

In dieser Gleichung führen wir nun neue Koordinaten ein durch

$$\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}, \quad \mathfrak{S}_1 = \mathfrak{S}; \\ \mathfrak{R}_2 = \mathfrak{R} + \mathfrak{r}, \quad \mathfrak{S}_2 = \mathfrak{S} + \mathfrak{v}.$$

Damit wird

$$f_2(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2, t) = f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) g_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, \mathfrak{r}, \mathfrak{v}); \\ \mathfrak{K}(h_2; \mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, t, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2) = \mathfrak{K}(g_2; \mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t, \mathfrak{r}, \mathfrak{v}); \\ \mathfrak{K}(h_2; \mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2, t, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1) = \mathfrak{K}(g_2; \mathfrak{R} + \mathfrak{r}, \mathfrak{S} + \mathfrak{v}, t, -\mathfrak{r}, -\mathfrak{v}).$$

Außerdem ist in (50) zu ersetzen:

$$\nabla_{\mathfrak{R}_1} \text{ durch } \nabla_{\mathfrak{R}} - \nabla_{\mathfrak{r}}, \quad \nabla_{\mathfrak{S}_1} \text{ durch } \nabla_{\mathfrak{S}} - \nabla_{\mathfrak{v}}; \\ \nabla_{\mathfrak{R}_2} \text{ durch } \nabla_{\mathfrak{r}}, \quad \nabla_{\mathfrak{S}_2} \text{ durch } \nabla_{\mathfrak{v}}.$$

Setzen wir alle diese Ausdrücke in (50) ein, so erhalten wir Gl. (31). Damit ist die Äquivalenz der beiden ersten Näherungen der Statistik des einzelnen Systems und der Statistik vieler Systeme nachgewiesen.

Die Anwendung der Statistik vieler Systeme auf ein spezielles System erscheint dadurch gerechtfertigt, daß das spezielle System äußeren Störungen, wie z. B. den Wandinflüssen, unterliegt. Das mittlere Verhalten des speziellen Systems während eines längeren Zeitraums wird dann ähnlich sein wie das mittlere Verhalten einer Menge von Systemen. Wegen der strengen Gültigkeit der Gleichungen hat dann aber die Statistik vieler Systeme den Vorzug, daß auch eine Anwendung in den Fällen gerechtfertigt erscheint, wo sich der Systemzustand von Ort zu Ort stark ändert. In diesem Fall wäre die Statistik des einzelnen Systems nicht mehr anwendbar, da die Funktionen  $f$  und  $g_n$  nicht definiert werden könnten. Untersuchen wir dagegen, wie sich kurzzeitige Einwirkungen auf ein System bemerkbar machen, so scheint es nicht gerechtfertigt zu sein, die Statistik vieler Systeme anzuwenden. Trotzdem können wir aber dann mit den Differentialgleichungen (47) rechnen, da ihre Gültigkeit

für diesen Fall durch die Statistik des einzelnen Systems begründet ist. Da die Gleichungen der Statistik des einzelnen Systems und der Statistik vieler Systeme mathematisch äquivalent sind, ist es im Einzelfall überflüssig zu sagen, welche der beiden Vorstellungen einer Rechnung zugrunde liegt. Der Gültigkeitsbereich der Theorie ist damit wesentlich vergrößert.

Bei der praktischen Anwendung wird man das System der Differentialgleichungen an irgendeiner Stelle abschneiden. Wir wollen annehmen, daß dieses Abschneiden bei der Differentialgleichung für  $f_n$  geschieht. In dieser Differentialgleichung tritt dann aber noch die Kraft  $\mathfrak{K}(h_n; \dots)$  auf. Die wesentliche Frage bei jeder Näherung ist dann, auf welche Weise sich diese Kraft in bester Annäherung durch Funktionen  $h$  bis zum Index  $(n-1)$  und durch die Funktion  $f_1$  ausdrücken läßt.

### VIII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Systemen, die aus gleichen, kugelsymmetrischen Teilchen bestehen, statistisch untersucht unter der Voraussetzung, daß die Systeme den Gesetzen der klassischen Physik gehorchen. Dann war aber zuerst die Frage zu klären, in welchem Sinne die Wahrscheinlichkeitsaussagen, die wir über die Systeme machen, aufzufassen sind, und wir konnten zwei Möglichkeiten zeigen, wie sich derartige statistische Begriffe einführen lassen. Entsprechend diesen beiden Möglichkeiten wurden auch unabhängig voneinander zwei Theorien entwickelt.

Bei der ersten Theorie gingen wir davon aus, daß wir uns in einem einzelnen System die Teilchen in geeigneter Weise „verschmiert“ vorstellten und so zu Definitionen der Teilchendichte bzw. der Aufenthaltswahrscheinlichkeit kamen. Wir konnten einen Weg zeigen, um von diesen Definitionen zu einem System von Differentialgleichungen zu kommen, denen unsere Funktionen genügen müssen, und wir haben die ersten beiden Gleichungen hergeleitet. Der Vorzug dieser Theorie liegt darin, daß ihre Anwendbarkeit auf spezielle Systeme direkt einzusehen ist, da die Definitionen einer derartigen Fragestellung angepaßt sind. Der Nachteil der Theorie ist, daß die benutzten Funktionen nicht exakt definierbar sind. Starke räumliche Inhomogenitäten des Systems oder der äußeren Bedingungen schließen eine Anwendung dieser Theorie aus.

Die Einführung statistischer Begriffe war bei der zweiten Theorie dadurch möglich, daß wir das mittlere Verhalten unendlich vieler Systeme untersuchten. Wir erhielten wieder als Gesetz für unsere Funktionen ein System von partiellen Differentialgleichungen, das in diesem Falle vollständig abgeleitet wurde. Sämtliche Definitionen und Beweise sind streng gültig. Fraglich ist hier nur, welche Bedeutung die Aussagen der Theorie für das Verhalten eines einzelnen Systems haben. Wegen der immer vorhandenen äußeren Störungen wird sich ein einzelnes System im Mittel über einen längeren Zeitraum ähnlich verhalten wie der Mittelwert vieler Systeme, so daß wir in diesem Sinne die Theorie anwenden können. Auch die durch die erste Theorie nicht erfaßbaren starken räumlichen Inhomogenitäten wären hier einer Behandlung zugänglich. Dagegen erscheint bei kurzzeitigen Einwirkungen nur eine Anwendung der Theorie des einzelnen Systems gerechtfertigt.

Nun konnte nachgewiesen werden, daß die Differentialgleichungen der Theorie des einzelnen Systems durch einfache Transformation in die der Theorie vieler Systeme übergehen. Die Theorien sind also mathematisch gleichwertig, und es ist im Einzelfall überflüssig zu sagen, welche von beiden Theorien man anwendet. Der Gültigkeitsbereich ist dadurch wesentlich erweitert. Die Differentialgleichungen stimmen auch mit denen überein, die bereits von Born und Green<sup>2)</sup> abgeleitet wurden.

Für die Anregung der vorliegenden Arbeit und die freundliche Hilfe bei ihrer Durchführung möchte ich Herrn Prof. Dr. F. Sauter und Herrn Prof. Dr. K. Försterling recht herzlichen Dank sagen.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1956.

## **Zum Benedicks-Effekt an Quecksilber**

Von *Helmut Wagenbreth*

Mit 1 Abbildung

### **Inhaltsübersicht**

Bei einer Wiederholung der Messungen von Benedicks und Sederholm hat sich ein thermoelektrischer Homogeneffekt an Quecksilber nicht auffinden lassen. Als obere Grenze des Effektes ergab sich ein hundertmal kleinerer Wert, als nach den Angaben von Benedicks und Sederholm zu erwarten war.

Seit Benedicks vor nunmehr 40 Jahren seine ersten Arbeiten über den später nach ihm benannten Effekt — das Auftreten einer Thermospannung in einem einmetallischen, homogenen Kreis infolge einer unsymmetrischen Temperaturverteilung — veröffentlicht hat, ist dieser Effekt immer wieder mit wechselndem Ergebnis untersucht worden<sup>1)</sup>. Erst G. Kocher<sup>2)</sup> ist es vor kurzem gelungen, einem Vorschlage von W. Meissner folgend, eine Meßmethode auszuarbeiten, welche die den bisherigen Untersuchungen anhaftenden Mängel zu vermeiden gestattet. Mit dieser Methode konnte Kocher den Effekt an polykristallinen Platin-, Gold- und Silberproben sicherstellen.

Möglicherweise ist jedoch für das Auftreten des Effektes die polykristalline Struktur des Metalles wesentlich, worauf Kohler<sup>3)</sup> aufmerksam gemacht hat. Einwandfreie Untersuchungen an Einkristallen liegen bisher nicht vor. Flüssiges Quecksilber ist mehrfach untersucht worden, wobei der Effekt jedoch nur von Benedicks und Sederholm<sup>4)</sup> gefunden wurde, wenn man von ein paar älteren, später mehrfach kritisierten Arbeiten absieht.

Da sich Quecksilber außerordentlich rein herstellen läßt und Inhomogenitäten im flüssigen Metall besser als in festen Leitern vermieden werden können, hat man den Untersuchungen des Benedicks-Effektes an Quecksilber von jeher besondere Bedeutung beigemessen.

Wir haben deshalb unsere Untersuchungen damit begonnen, die Messungen von Benedicks und Sederholm<sup>4)</sup> zu wiederholen. Das Quecksilber befand sich in einem Versuchsgefäß aus durchsichtigem Quarz (Abb. 1), das ganz ähnlich wie das von Benedicks und Sederholm verwendete gebaut war und in der Mitte eine Kapillare von 1 mm Länge und 0,18 mm Durchmesser als Drosselstelle enthielt. Die Temperaturen wurden beiderseits mit Thermoelementen registriert. Durch umlaufendes Öl wurde die eine Seite des Versuchs-

<sup>1)</sup> C. Benedicks, *Erg. exakt. Nat.* 8, 26 (1929).

<sup>2)</sup> G. Kocher, *Ann. Physik* (6) 16, 210 (1955).

<sup>3)</sup> M. Kohler, *Naturwiss.* 29, 164 (1941).

<sup>4)</sup> C. Benedicks u. P. Sederholm, *Ark. Mat. Astr. Fysik* 26 B, No. 13 (1939); 27 A, No. 9 (1940).

gefäßes auf etwa 280° C, die andere auf etwa 120° C erwärmt. Mit Hilfe eines besonderen Hahnes konnten der wärmere und der kältere Ölstrom periodisch miteinander vertauscht werden. Die mit Quecksilber gefüllten Ansatzrohre wurden dicht nebeneinander liegend 90 cm weit vom eigentlichen Versuchsgefäß weggeführt, so daß eine Fortpflanzung der Temperaturwellen aus dem Versuchsgefäß bis an das Ende dieser Rohre mit völliger Sicherheit auch bei längerer Periodendauer vermieden war. An den Enden der Rohre befanden sich Platin-Einschmelzungen, an die Kupferdrähte angelötet waren. Die Einschmelzstellen und die Lötstellen befanden sich eng beieinander in einem Kupferblock, welcher durch eine dicke Wattleistung gegen Temperaturschwankungen geschützt war. Die gesamte Anordnung war elektrisch gut abgeschirmt.

Das Quecksilber wurde zunächst nach dem Verfahren der PTR<sup>5)</sup> gereinigt und anschließend im Hochvakuum von etwa  $10^{-6}$  Torr in das vorher sorgfältig ausgeheizte Versuchsgefäß hineindestilliert. Dann wurde der Druck durch Einlassen von trockener Luft auf 400 Torr erhöht und das Versuchsgefäß abgeschmolzen.

Zur Spannungsmessung diente ein Zeißsches Schleifengalvanometer, mit welchem bei stehender Schleife, 1500facher Vergrößerung und einem Meßkreiswiderstand von 0,29 Ohm eine Spannungsempfindlichkeit von  $3,0 \cdot 10^{-9}$  Volt/Skt erzielt wurde.

Benedicks beschreibt die im homogenen Metall entstehende Thermospannung durch die Beziehung

$$E = K \cdot (\Delta t)^3, \quad (1)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor  $K$  noch von dem untersuchten Metall, der Geometrie des Versuchsgefäßes und der mittleren Temperatur an der Drosselstelle abhängt. Für  $\Delta t$  setzt er die mit den beiden Thermoelementen gemessene Temperaturdifferenz ein. Um unsere Messungen mit denen von Benedicks und Sederholm vergleichen zu können, setzen wir

$$E = C \cdot \left( \frac{\Delta t}{\Delta x} \right)^3. \quad (2)$$

Unter  $\Delta t/\Delta x$  verstehen wir jetzt den Temperaturgradienten an der Drosselstelle. Aus allen bisher vorliegenden Messungen über den gesuchten Effekt ergibt sich, daß es in erster Linie auf einen sehr großen Temperaturgradienten ankommt. Wir können deshalb annehmen, daß  $C$  nur noch in geringem Maße von den geometrischen Verhältnissen der Versuchsgefäße, dagegen in gleicher Weise wie  $K$  von der mittleren Temperatur an der Drosselstelle abhängt.

<sup>5)</sup> H. v. Steinwehr u. A. Schulze, Z. Instrumentenkde 49, 566 (1929).

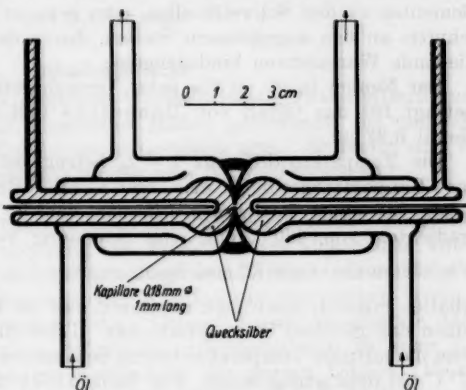


Abb. 1. Versuchsgefäß aus Quarzglas



Es ist näherungsweise

$$\frac{\Delta t}{\Delta x} = \frac{t_1 - t_2}{\Delta x + \frac{\lambda_{\text{Quarz}}}{\lambda_{\text{Hg}}} \cdot \frac{r}{R} \cdot l} \quad (3)$$

Dabei sind  $t_1$  und  $t_2$  die mit den beiden Thermoelementen gemessenen Temperaturen,  $l$  der Abstand der Schweißstellen der Thermoelemente und  $\lambda$  die Wärmeleitzahl.  $r$  ist der Radius des Quarzquerschnittes an der Drosselstelle,  $R$  der Radius des Quecksilberquerschnitts senkrecht zu den Thermoelementen an den Schweißstellen, oder genauer der Radius desjenigen Querschnitts an den angegebenen Stellen, durch den der durch die Drosselstelle fließende Wärmestrom hindurchgeht.

Der Nenner in (3) ist für jedes Versuchsgefäß eine Konstante. Ihr Wert beträgt für das Gefäß von Benedicks und Sederholm 0,20, für unser Gefäß 0,22 cm.

Die Temperaturdifferenz  $t_1 - t_2$  betrug bei unseren Messungen  $150^\circ\text{C}$ , der Temperaturgradient also  $680^\circ\text{C/cm}$ . Benedicks und Sederholm haben bei einer Temperaturdifferenz von  $96^\circ\text{C}$ , also einem Temperaturgradienten von  $480^\circ\text{C/cm}$ , eine Spannung von  $1,3 \cdot 10^{-9}$  Volt gemessen.

Wir hätten also nach (2) eine Spannung von  $1,3 \cdot \left(\frac{680}{480}\right)^3 \cdot 10^{-9} = 3,7 \cdot 10^{-9}$  Volt erhalten müssen, wenn man annimmt, daß die Konstante  $C$  bei beiden Messreihen den gleichen Wert gehabt hat. Tatsächlich wird das nicht zutreffen, denn die mittlere Temperatur betrug bei unseren Messungen  $200^\circ\text{C}$  gegenüber  $77^\circ\text{C}$  bei dem angegebenen, von Benedicks und Sederholm gemessenen Wert. Der Faktor  $C$  hängt nach Benedicks und Sederholm stark von der Temperatur ab und hätte bei unseren Bedingungen etwa 17mal so groß sein müssen, so daß eine Spannung von  $63 \cdot 10^{-9}$  Volt zu erwarten gewesen wäre. Wir haben jedoch keinen merklichen Galvanometerausschlag erhalten, insbesondere keinen, der sich in gleicher Weise wie der Temperaturgradient an der Drosselstelle periodisch geändert hätte, so daß der Effekt bei unseren Versuchsbedingungen kleiner als  $6 \cdot 10^{-10}$  Volt gewesen sein muß, wie sich durch Mittelbildung über eine große Anzahl von Perioden ergab.

Berlin, Deutsches Amt für Maß und Gewicht, Physikalisch-Technisches Zentralinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1956.



## Zum elastischen Störstellenmodell<sup>1)</sup>

Von J. Teltow

Mit 2 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Als Näherung für die rein elastische Wechselwirkung zweier gitterfremder Atome im Kristall wird ein klassisches Modell untersucht, bei dem zwei Kugeln in ein elastisches Kontinuum eingebettet sind. Es ergibt nur vergleichsweise schwache gegenseitige Kräfte vom Nahewirkungstyp.

Wird in einem Kristallgitter ein Atom (Ion) durch ein gitterfremdes Atom ersetzt, so treten in der Umgebung des Fremdions im allgemeinen Gitterverzerrungen auf, die sich bei kubischer Lagensymmetrie in erster Näherung als zentralsymmetrische Dilatation oder Kontraktion beschreiben lassen, je nachdem der Substituent „größer“ oder „kleiner“ ist als das ersetzte Atom. Die Deformationen durch viele Störstellen summieren sich zu einer z. B. röntgenographisch nachweisbaren Aufweitung des ganzen Gitters. Es entsteht die Frage, in welcher Weise die freie Energie des Kristalls von den Gitterverzerrungen abhängt, und wie sie insbesondere im Fall zweier Fremdatome von deren gegenseitigem Abstand abhängt. Eine solche Abhängigkeit würde eine rein elastische Anziehungs- bzw. Abstoßungskraft zwischen beiden Teilchen bewirken, die zusammen mit den anderen, zwischen ihnen herrschenden Wechselwirkungskräften<sup>2)</sup> das thermodynamisch-statistische Gleichgewicht vieler Fremdatome beeinflusst, also z. B. zu Ausscheidungsvorgängen führen kann.

Zur Klärung dieser Frage erschien es wichtig, die Verhältnisse an einem einfachen klassischen Modell zu studieren, bei dem die Fremdatome durch 2 starre in ein elastisches Kontinuum eingebettete Kugeln  $K_1$  und  $K_2$  mit den Radien  $\varrho_1, \varrho_2$ , ersetzt sind. Der Verzerrungszustand sei dadurch gegeben, daß vor der Einbettung 2 materiefreie Hohlkugeln  $K_1^0$  und  $K_2^0$  vom Radius  $\varrho_0$  an den gleichen Stellen vorhanden waren. Bei lückenloser Ausfüllung ist dann für eine Kugel der Verzerrungsvektor  $u(u, v, w)$  im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie<sup>3)</sup> gegeben durch

$$u(r) = \varrho_0^2 (\varrho_1 - \varrho_0) r/r^3, \quad \text{für } r \geq \varrho_0 \quad (1)$$

( $r$  Radiusvektor, vom Kugelzentrum ausgehend;  $|r| = r$ ). Denn  $r/r^3$  ist ja eine spezielle Lösung der elastischen Differentialgleichung, und der Wert der Konstanten sorgt für die Erfüllung der Randbedingung  $|u(\varrho_0)| = \varrho_1 - \varrho_0$ .

<sup>1)</sup> Herrn Prof. Dr. W. Schottky zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>2)</sup> J. Teltow, Artikel in: Halbleiterprobleme III, hrsg. v. W. Schottky, Braunschweig (Vieweg) 1956.

<sup>3)</sup> Das bedingt, wie bekannt, Beschränkung auf hinreichend kleine Verrückungen, so daß ihre Quadrate und Produkte gegen die Glieder 1. Ordnung zu vernachlässigen sind.

Für  $\varrho_1 > \varrho_0$  haben wir Dilatation, für  $\varrho_1 < \varrho_0$  Kontraktion.  $u$  hat also den gleichen Verlauf wie die Feldstärke um eine elektrisch geladene Kugel; im Gegensatz zur Elektrostatik hängt aber die elastische Energiedichte in komplizierter Weise von den Gradienten der Komponenten des Verzerrungsvektors  $u$  ab. Die gesamte elastische Energie als Volumintegral mit Ausschluß der Kugel  $\varrho_0$ <sup>4)</sup> ist wohlbekannt<sup>5)</sup>, siehe unten; für 2 Kugeln im Abstand  $2s$  voneinander scheint das Problem aber noch nicht diskutiert zu sein. Dies ist der Zweck der folgenden Überlegungen. Dabei halten wir der Einfachheit halber zunächst an der Voraussetzung „starrer“ Einbaukugeln fest und werden erst am Schluß prüfen, welche Abweichungen sich im Falle elastischer Einbaukugeln ergeben.

Ausgangspunkt ist die Gleichung für die elastische Energiedichte<sup>6)</sup>

$$\varepsilon = S \left( \frac{\mu}{1-2\mu} (e_{11} + e_{22} + e_{33})^2 + e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2 + \frac{1}{2} (e_{12}^2 + e_{23}^2 + e_{31}^2) \right). \quad (2)$$

Hier ist  $S = E/(2(1+\mu))$  der Scherungsmodul,  $E$  der Elastizitätsmodul,  $\mu$  die Poissonsche Zahl, und die Komponenten  $e_{ik}$  des Dilatationstensors sind durch die Ableitungen der Komponenten  $u, v, w$  des Verrückungsvektors gegeben:

$$e_{11} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad e_{12} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \text{usw.} \quad (3)$$

Durch Superposition der Verzerrungsfelder beider Kugeln  $K_1, K_2$  gemäß (1) ergibt sich (vgl. Abb. 1)

$$u = \varrho_0^2 (\varrho_1 - \varrho_0) r_1/r_1^3 + \varrho_0^2 (\varrho_2 - \varrho_0) r_2/r_2^3. \quad (4)$$

Dieser Ansatz entspricht einer Aufweitung  $\varrho_0 \rightarrow \varrho_1$  für  $r_1 = \varrho_0$ ,  $\varrho_0 \rightarrow \varrho_2$  für  $r_2 = \varrho_0$ , vermehrt um die zusätzlichen Verrückungen durch den Einfluß der jeweils anderen Einbaukugel<sup>7)</sup>. Vernünftigerweise bleibt  $\varrho_0 < s$ . Mit den

<sup>4)</sup> Nicht etwa  $\varrho_1$ ! Der Verzerrungszustand wird ja in der Weise beschrieben, daß jedem Punkt des undeformierten Mediums ein Verrückungsvektor  $u(u, v, w)$  zugeordnet ist. Daher ist auch das mit den Größen  $\partial u/\partial x \dots$  gebildete Energieintegral bis an die Grenzen des undeformierten Mediums zu erstrecken. Außerhalb dieser Grenzen ist  $u$  nicht definiert.

<sup>5)</sup> J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, Oxford 1946.

<sup>6)</sup> Man entnimmt (2) z. B. aus Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik, 8. Aufl., Leipzig 1954, S. 158 Gl. (56), wenn man dort  $e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2$  in der geschweiften Klammer addiert und subtrahiert.

<sup>7)</sup> Diese zusätzlichen Verrückungen deformieren z. B.  $K_2$  in einen sphäroidähnlichen Rotationskörper gleichen Volumens, der in  $z$ -Richtung verkürzte, senkrecht dazu verlängerte Dimensionen besitzt, und widersprechen daher, genau genommen, dem lückenlosen Anschließen des Kontinuums an die als starr vorausgesetzte Einbaukugel. Man könnte dieser Forderung nachträglich durch Herausnahme und Einschieben dünner Schichten des Kontinuums wieder Genüge leisten, wobei entsprechende Beiträge elastischer Verformungsenergie gewonnen und aufgewendet werden. Diese Beiträge heben sich nahezu auf; die entsprechende Korrektur an der gesamten elastischen Energie ist klein gegen den Energieinhalt des Verzerrungsfeldes von  $K_1$  im Volumen  $K_0$ , insbesondere für  $|\varrho_{1,2} - \varrho_0| < s$ . Trotzdem hat die nachstehende Rechnung somit nur den Charakter einer Näherung. Die strenge Lösung des Zweikugel-Problems, womöglich mit gleichfalls elastisch deformierbaren Einbaukugeln, wurde nicht versucht und dürfte auf erhebliche mathematische Schwierigkeiten stoßen. Nur ganz wenige strenge Lösungen der elastischen Differentialgleichung sind bis heute bekannt, und es ist daher schon ein Gewinn, wenn man (4) für das vorliegende Problem benutzen kann. — Der Ansatz (4) genügt auch der Gleichgewichts-Forderung, daß die Resultante der z. B. an der Oberfläche von  $K_2$  angreifenden Kräfte 0 ist, d. h. daß nicht etwa die durch  $K_1$  bewirkte Verspannung des Kontinuums die Kugel  $K_2$  aus ihrer Lage zu verschieben sucht. Dies folgt aus den Grundannahmen der Elastomechanik und läßt sich leicht durch eine explizite Integration der aus (4) entspringenden Kräfte über die Oberfläche von  $K_2$  verifizieren.

Abkürzungen  $\alpha_1 = \varrho_0^2 (\varrho_1 - \varrho_0)$  und  $\alpha_2 = \varrho_0^2 (\varrho_2 - \varrho_0)$  ergibt die Komponentenzerlegung gemäß  $r_1(x+s, y, z)$  und  $r_2(x-s, y, z)$   $e_{ik}$ -Ausdrücke der Form

$$e_{11} = \frac{\alpha_1}{r_1^3} \left( 1 - \frac{3(x+s)^2}{r_1^2} \right) + \frac{\alpha_2}{r_2^3} \left( 1 - \frac{3(x-s)^2}{r_2^2} \right) \quad (5)$$

und

$$e_{12} = -\frac{6\alpha_1(x+s)y}{r_1^5} - \frac{6\alpha_2(x-s)y}{r_2^5}$$

usw. mit Ersatz von  $x \pm s$  durch  $y$  und  $z$  bzw. von  $y$  durch  $z$ . Beim Einsatz von (5) in (2) folgt sofort  $e_{11} + e_{22} + e_{33} = \text{div } u = 0$ , d. h. das die Kugeln umgebende Medium ändert bei der Deformation sein Volumen nicht. Daher geht in  $\varepsilon$  (Gl. (2)) als einzige Materialgröße der Scherungsmodul ein. Dasselbe wurde schon von Frenkel<sup>3)</sup> für den Fall einer Einbaukugel bemerkt, in diesem Falle herrschen also für  $\varrho_1 > \varrho_0$  in Richtung  $r$  Druckspannungen, senkrecht dazu Zugspannungen, und der Volumzuwachs der äußeren Begrenzung entspricht der Volumvermehrung  $\frac{4}{3}\pi(\varrho_1^3 - \varrho_0^3)$  durch die Einbettung<sup>3)</sup>.

Die restlichen Glieder in (2) ergeben zusammengefaßt und vereinfacht:

$$\varepsilon = 6S \left[ \frac{\alpha_1^2}{r_1^4} + \frac{\alpha_2^2}{r_2^4} + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_1^2 r_2^2} \left( 3 \frac{(x^2 + y^2 + z^2 - s^2)^2}{r_1^2 r_2^2} - 1 \right) \right] = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_{12}. \quad (6)$$

Hieraus folgt die elastische Gesamtenergie  $E = \int \varepsilon dV$ , erstreckt über den ganzen Raum mit Ausschluß der beiden Kugeln  $K_1^0$  und  $K_2^0$ , also (vgl.<sup>4)</sup>)

$$E = \int_{\varrho_1}^{\infty} \varepsilon_1 \cdot 4\pi r_1^2 dr_1 + \int_{\varrho_2}^{\infty} \varepsilon_2 \cdot 4\pi r_2^2 dr_2 - \int_{K_1^0} \varepsilon_1 dV - \int_{K_2^0} \varepsilon_2 dV + \int_{\text{ohne } K_1^0, K_2^0} \varepsilon_{12} dV \\ = E_1 + E_2 - E_3 - E_4 + E_5. \quad (7)$$

Es folgen sofort

$$E_1 = 8\pi S \frac{\alpha_1^2}{\varrho_0^2} = 8\pi S \varrho_0 (\varrho_1 - \varrho_0)^2 \quad \text{und} \quad E_2 = 8\pi S \varrho_0 (\varrho_2 - \varrho_0)^2, \quad (8)$$

die Energien der einzeln betrachteten Einbaukugeln  $K_1$  und  $K_2$ <sup>5)</sup>, in Über-

<sup>3)</sup> Strenggenommen setzt die Aussage  $\text{div } u = 0$  bereits ein unendlich ausgedehntes Medium voraus; die endliche Begrenzung z. B. durch eine große konzentrische Kugel  $R$  im Frenkel-Fall erfordert zu (1) ein Zusatzglied  $+ \text{const } r$ , damit die Normalkräfte für  $r = R$  verschwinden. Vgl. J. D. Eshelby, J. Appl. Phys. **25**, 255 (1954), J. Teltow, Ann. Physik **12**, 111 (1953), insbesondere Gl. (23). Dies Zusatzglied entspricht einer Volumdilatation. Durch Grenzübergang  $R \rightarrow \infty$  kommt man aber auf (1) und den entsprechenden, dilatationsfreien Wert von  $\varepsilon$  zurück.

<sup>4)</sup>  $\varrho_0 \rightarrow 0$  führt in (8) zum widersinnigen Resultat  $E = 0$ . Man verletzt aber bei diesem Grenzübergang (Zerreißen des Kontinuums!) die Grundforderung der linearen Theorie. — Mittels (8) läßt sich ein noch einfacheres, von W. Schottky gelegentlich einer Diskussion mit dem Verfasser vorgeschlagenes Modell behandeln, bei dem nur die Energien der Konfigurationen „gleichgroße  $K_1$  und  $K_2$  in unendlich großem Abstand“ und „ $K_1$  mit  $K_2$  zu einer volumgleichen Kugel vom Radius  $\varrho_1 \cdot \sqrt[3]{2}$  in Hohlkugel vom Radius  $\varrho_0$  verschmolzen“ betrachtet werden. Dies liefert Abstoßung oder Anziehung, je nachdem  $\varrho_1/\varrho_0 < \text{oder} > 2,69 = (\sqrt[3]{2} - 1)(\sqrt[3]{2} - \sqrt[3]{2})$  ist. Wird die Hohlkugel der zweiten Konfiguration auch volumgleich angenommen (Radius  $\varrho_0 \cdot \sqrt[3]{2}$ ), so folgt stets Anziehung.

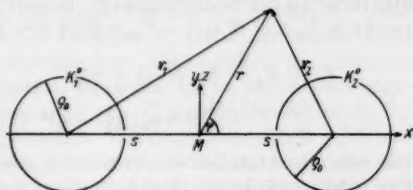


Abb. 1. Koordinaten des Zweikugelproblems

einstimmung mit Frenkel<sup>5)</sup>. Das Restintegral

$$E_3 = 6 S \alpha_1^2 \int_{K_1} \frac{1}{r_1} dV \quad (9)$$

läßt sich z. B. in rotationsellipsoidischen Koordinaten leicht auswerten. Als Wert des Integrals in (9) ergibt sich mit  $\delta = \varrho_0/s$

$$\frac{4\pi}{3s^3} \left( \frac{\delta}{4-\delta^2} \right)^3,$$

also mehr als der Näherungswert: Kugelvolumen mal Integrandwert im Mittelpunkt  $= \frac{4}{3}\pi \varrho_0^3 (2s)^{-6} = \frac{4}{3}\pi \delta^3/(4s)^3$ . Insgesamt wird

$$E_3 + E_4 = 8\pi S (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) \left( \frac{\delta}{s(4-\delta^2)} \right)^3 = \frac{1}{8}\pi S \varrho_0 ((\varrho_1 - \varrho_0)^2 + (\varrho_2 - \varrho_0)^2) \left( \frac{\varrho_0}{s} \right)^6 \frac{1}{(1 - (\varrho_0/2s)^2)^3}. \quad (10)$$

Das schroffe Absinken von (10) mit  $1/s^6$  wird durch den Bruch noch verstärkt. Für  $s \gg \varrho_0$  wird (10) beliebig klein; bei Annäherung der Kugeln erreicht  $E_3 + E_4$  für  $s = 2\varrho_0$  den Wert  $((1/15)^3 \cong 0,00034)$  ( $E_1 + E_2$ ) und schließlich für  $s = \varrho_0$  den höchstzulässigen Wert („Bindungsenergie“)  $(1/27 \cong 0,037)$  ( $E_1 + E_2$ ). Das Vorzeichen in (7) ergibt unabhängig vom Vorzeichen von  $\alpha_1, \alpha_2$  stets Anziehung.

Tatsächlich stellen im Rahmen des Modells diese Restintegrale (10) schon die gesamte Wechselwirkungsenergie dar, da das eigentliche Wechselwirkungsintegral  $E_5$  verschwindet. Man kann dies, wenn auch mühsam, durch direkte Integration in den genannten Koordinaten zeigen, nachdem in (6)  $x^2 + y^2 + z^2$  durch  $\frac{1}{2}r_1^2 + \frac{1}{2}r_2^2 - s^2$  ersetzt wurde. Um das Verschwinden plausibel zu machen, bemerken wir zunächst, daß der Integrand auch negativer Werte fähig ist. Um diese negativen Gebiete gegen die positiven abzugrenzen, suchen wir jetzt die durch

$$3(x^2 + y^2 + z^2 - s^2)^2 - r_1^2 r_2^2 = 0 \quad (11)$$

gegebenen Nullstellen des Integranden. In Polarkoordinaten  $r, \varphi$  um  $M$  auf einer beliebigen, die  $x$ -Achse enthaltenden Schnittebene (Abb. 1) wird dies wegen  $r_1^2 = r^2 + 2xs + s^2$ ,  $r_2^2 = r^2 - 2xs + s^2$ ,  $x = r \cos \varphi$  einfach

$$r^4 - 2r^2 s^2 (1 + \sin^2 \varphi) + s^4 = 0 \quad (12)$$

oder

$$\frac{r}{s} - \frac{s}{r} = \pm \sqrt{2} \sin \varphi. \quad (13)$$

Gl. (13) stellt zwei durch die Mittelpunkte von  $K^0$  und  $K_2^0$  ( $r = s, \varphi = 0$  oder  $\pi$ ) gehende Kreise dar (vgl. Abb. 2), die durch Inversion am Kreis  $r = s$  (gestrichelt) auseinander hervorgehen. Ihre Mittelpunkte liegen im Abstand  $\sqrt{y^2 + z^2} = s/\sqrt{2}$  von  $M$ , ihr Radius ist  $s\sqrt{3/2}$ .

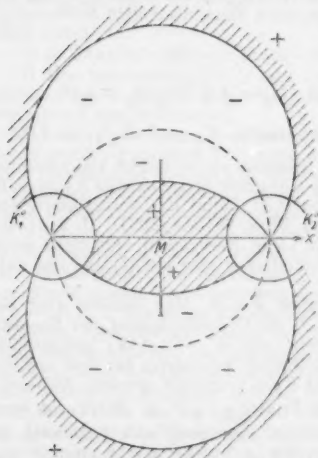


Abb. 2. Vorzeichenverlauf des Integranden von  $E_3$ .

Das Vorzeichen des Integranden in den so eingegrenzten Gebieten folgt daraus, daß die linke Seite von (12) für  $\varphi = 0$  oder  $\pi$  nur  $\geq 0$  sein kann, während sie im Falle  $\varphi = \pi/2$  für große und kleine  $r$  positiv, für  $r \approx s$  dagegen negativ ist und bei  $r = s \sqrt{2 \pm \sqrt{3}}$  das Vorzeichen wechselt. Durch Rotation von Abb. 2 um die  $x$ -Achse kann man sich ein Bild von der räumlichen Vorzeichenanordnung machen.

Physikalisch kommt diese folgendermaßen zustande: Wie schon oben betont, erzeugt jede Kugel für sich in radialer Richtung Druckspannungen und senkrecht dazu Zugspannungen, die linear von den  $e_{ik}$  abhängen. Diese werden sich für große  $r_1, r_2$  und im Gebiet zwischen  $K_1$  und  $K_2$  im wesentlichen verstärken und daher wegen der quadratischen Abhängigkeit der Energiedichte von den  $e_{ik}$  ein positives  $\varepsilon_{12}$  ergeben. Hingegen hat im Gebiet, wo ungefähr  $r_1 \perp r_2$  ist, ein Teil der Zugspannungen von  $K_1$  gerade die Richtung der Druckspannungen von  $K_2$ . Durch partiellen Verzerrungsausgleich wird also hier die Energiedichte kleiner, als sie sich durch Addition der Werte der Einzelkugeln ergibt (negatives  $\varepsilon_{12}$ ). Da nun dieses ringförmige Gebiet gegenüber der weiteren Umgebung ( $\varepsilon_{12} > 0$ ) durch kleine Werte  $r_1, r_2$  ausgezeichnet ist, wird verständlich, daß diese negativen Integralbeiträge die positiven (einschließlich des kleinen „Zwickels“ zwischen den Kugelmittelpunkten) gerade aufzuheben vermögen.

Es bleibt also (10) als einziger Wechselwirkungsterm der Energie übrig, und dieser Term hängt natürlich an der (im Realfall unerfüllbaren) Voraussetzung ideal starrer Einbaukugeln  $K_1$  und  $K_2$ , deren Inneres infolge fehlender Verzerrungen keine elastische Energie aufnehmen kann. Abschließend sei kurz erörtert, welche Korrekturen an (10) zu erwarten sind, wenn man diese Voraussetzung fallen läßt.

Betrachten wir zunächst den Fall einer elastischen Einbaukugel  $K_1$  ( $S_1, \mu_1, \varrho_1$ ), die eine Hohlkugel  $K$  ( $\varrho_0$ ) in einem unendlichen Kontinuum ( $S_0$ ) ausfüllt. Sie erfährt demzufolge eine homogene Dilatation (Kompression). Die Forderungen des lückenlosen Anschließens und der Gleichheit des Normaldrucks an der Gleichgewichts-Oberfläche (Kugel vom Radius  $\varrho_0$ ) führen, wie hier nicht im einzelnen ausgeführt sei, auf

$$\frac{S_0 + S_1^*}{\varrho_0} = \frac{S_0}{\varrho_0} + \frac{S_1^*}{\varrho_1} \quad \text{mit der Abkürzung } S_1^* = \frac{1}{2} S_1 \frac{1 + \mu_1}{1 - 2\mu_1}; \quad (14)$$

so kommen wir z. B. für  $S_1 \rightarrow \infty$  (ideale Härte) oder  $\mu_1 \rightarrow \frac{1}{2}$  (Volumen-Inkompressibilität) zu  $\varrho_0 = \varrho_1$ , also zu dem in Gl. (1) dargestellten Sonderfall zurück. Die elastische Gesamtenergie wird

$$E = 8\pi (S_0 \varrho_0 (\varrho_0 - \varrho_1)^2 + S_1^* \varrho_1 (\varrho_0 - \varrho_1)^2); \quad (15)$$

hier entspricht der erste Term (8), und der zweite folgt aus dem Verrückungsgesetz  $u = (\varrho_0 - \varrho_1) r / \varrho_1$  des Kugelinneren und (2), multipliziert mit dem Kugelvolumen  $\frac{4}{3}\pi \varrho_1^3$ . Elimination von  $\varrho_0$  mittels (14) aus (15) ergibt

$$E = 8\pi (\varrho_1 - \varrho_0)^2 \frac{\varrho_0^2/S_0 + \varrho_1^2/S_1^*}{(\varrho_0/S_0 + \varrho_1/S_1^*)^2}, \quad (16)$$

wobei den beiden Summanden des Zählers wiederum Außen- und Innengebiet entsprechen. In der Diskussion von (16) bei festgehaltenen  $\varrho_0, \varrho_1$  und  $S_0$  zeigt, daß bei von  $\infty$  abnehmendem  $S_1^*$  die Energie  $E$  für  $\varrho_1/\varrho_0 \leq \sqrt{2}$  monoton

abnimmt. Nur wenn  $\varrho_1/\varrho_0 > \sqrt{2}$ , was praktisch kaum vorkommt, dann nimmt  $E$  anfangs zu, später ab.

Bei der Übertragung dieser Erkenntnis auf das Zweikugel-Problem ergibt sich also, daß im Falle nichtstarrer Kugeln einmal die von  $s$  unabhängigen Terme  $E_1$  und  $E_2$  in (7) i. a. kleiner sind. Aus demselben Grund ist auch z. B. der Term  $E_3$  dem Betrag nach zu verkleinern, da ja im Gebiet von  $K_2$  der Außenanteil der Energie von  $K_1$  infolge der Unstarrheit von  $K_1$  gemäß (16) ebenfalls kleiner ist. Im gleichen Sinn wirkt die Korrektur für die (anisotrope!) Deformation von  $K_2$  durch  $K_1$  bzw. von  $K_1$  durch  $K_2$ , entsprechend einem beim Einbau zu leistenden Energieaufwand, der in ähnlicher Weise vom Abstand  $2s$  abhängt. Insgesamt ist es also nicht ausgeschlossen, daß hierdurch das Vorzeichen des Anziehungspotentials  $-(E_3 + E_4)$  in sein Gegenteil verkehrt wird, also Abstoßung eintritt. Von der genauen qualitativen Diskussion dieser Korrekturen sei aus den in Fußnote 7 genannten Gründen abgesehen, da die exakte Erfüllung der Randbedingungen hierbei kaum noch zu umgehen ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das klassische elastische Modell in 1. Näherung nicht zu einer wesentlichen Kraftwirkung zwischen den Kugeln (Störstellen) führt. Allenfalls können bei sehr unterschiedlichen elastischen Konstanten des Innen- und Außenraums schwache Wechselwirkungskräfte auftreten, die stärker als mit der reziproken 7. Potenz des Zentrenabstands abfallen und mit den anderen normalerweise vorhandenen atomaren Bindungskräften (z. B. Coulombkräften) kaum konkurrieren können. Zahlenbeispiele zur Abschätzung der Größenordnung wurden an anderer Stelle<sup>2)</sup> gegeben.

Es bleibt weiter zu untersuchen, inwiefern die Aussagen wesentlich abgeändert werden durch die folgenden Verfeinerungen des Ansatzes: 1. Berücksichtigung der Zusatzglieder der nichtlinearen Elastizitätstheorie, 2. Ersatz des Kontinuums für kleine Abstände durch die nächsten und übernächsten Nachbaratome mit geeigneten Annahmen für Anziehungs- und Abstoßungspotentiale zwischen ihnen und dem umgebenden Kontinuum.

Zusatz bei der Korrektur: Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Eshelby in einer dem Verfasser erst jetzt zugänglich gewordenen Arbeit<sup>10)</sup>. Der dortige Rechenansatz umfaßt zwar den allgemeinen Fall unstarrer Kugeln, gilt aber nur für die „Fernzone“  $s \gg \varrho_0$ , da das Spannungsfeld der einen Kugel im Volumen der anderen als homogen angesehen wird. Eshelby findet eine Proportionalität der Wechselwirkungsenergie mit  $1/s^6$ , entsprechend der Vernachlässigung des Bruchs in Gl. (10), und es läßt sich leicht zeigen, daß im Falle starrer Kugeln auch die Proportionalitätsfaktoren identisch sind. Der Schluß, daß die Kugeln sich abstoßen sollen, beruht auf einem Vorzeichenfehler bei Eshelby.

<sup>10)</sup> J. D. Eshelby, Acta met. 3, 487 (1955).

Berlin-Adlershof, Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1956.



**Photochemische Erscheinungen  
in sensibilisierten AgCl-Kristallen  
für den Temperaturbereich von  $-185^{\circ}\text{C}$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$**

Von Alfred Scholz

Mit 18 Abbildungen

**Inhaltsübersicht**

Bei tiefen Temperaturen ( $-180^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-120^{\circ}\text{C}$ ) erhält man für die langwelligste photochemisch erzeugte Absorption eine ausgeprägte Bande, welche bedeutend höher als die kurzwelligere Absorption ist. Die Sättigungswerte der photochemischen Absorption wachsen bei Erhöhung der Bestrahlungstemperatur, wobei schließlich ein Übergang in ein infrarotes Absorptionsgebirge erfolgt (bei etwa  $-60^{\circ}\text{C}$ ). Ferner wurde die Stabilität der photochemischen Reaktionsprodukte untersucht.

Als photochemische Absorptionszentren wurden bei tiefer Temperatur molekulare Komplexe angenommen. Für den photochemischen Akt wurden hauptsächlich Volumeneffekte als maßgebend angesehen, dagegen wurde die Wirkung von inneren Oberflächen als unbedeutend vorausgesetzt. Zuletzt erfolgte eine genauere Diskussion auf Grund reaktionskinetischer Gleichungen von verschiedenen Modellen für die Photochemie bei tiefen Temperaturen. Bedeutend war hierfür die Annahme gewisser für den photochemischen Akt entscheidender Bereiche.

**I. Einleitung**

Reine Silberhalogenidkristalle AgCl und AgBr, welche photochemisch recht unempfindlich<sup>1)2)3)4)</sup> sind, können durch geringe Zugabe (etwa 0,01 Mol-% bis 0,02 Mol-%) an  $\text{Ag}_2\text{S}$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  sensibilisiert (photochemisch empfindlich gemacht) werden<sup>1)2)3)4)</sup>. Die Zusatzabsorption<sup>1)2)3)4)</sup> der sensibilisierenden Zentren:  $\text{S}'_G$ ,  $[\text{Ag}'_G \text{S}'_G]$ ,  $[\text{Cl}'_G \text{S}'_G]$ <sup>5)</sup> u. a. liegt ungünstigerweise nur zu einem geringen Teil (weniger als 5%!) vor der langwelligen Kante der Eigenabsorption; der größte Teil geht in der Eigenabsorption der

<sup>1)</sup> O. Stasiw u. J. Teltow, Ann. Physik (5) **40**, 181 (1941).

<sup>2)</sup> O. Stasiw u. J. Teltow, Gött. Nachr., Math. Phys. Klasse, S. 93 u. S. 100 (1941).

<sup>3)</sup> J. W. Mitchell, Philos. Mag. **40**, 249 (1949).

<sup>4)</sup> F. Seitz, Rev. mod. Physics **23**, 347 (1951).

<sup>5)</sup> Bemerkung zur Bezeichnungsweise: Die Indizes  $\circ, \square, G$ , bedeuten: Ion auf Zwischen-gitterplatz, Ionenlücke, Ion auf Gitterplatz.

„“ und „““ bedeuten pos. und neg. Überschlußladung gegenüber dem Ionengitter.

„+“ und „-“ bedeuten pos. und neg. tatsächliche Ladung des Teilchens.

Also:  $\text{Ag}'_G$  ist ein Silberion auf Zwischengitterplatz mit einer positiven Überschlußladung.

reinen Kristalle unter und ist daher durch Absorptionsmessungen nicht feststellbar. Durch Einstrahlung von Licht in den Ausläufer der Zusatzabsorption bei Zimmertemperatur erhält man stets kolloidales Silber, denn bei Zimmertemperatur können die Vorstadien der Kolloidbildung nicht beobachtet werden. Dagegen könnte man bei tiefen Bestrahlungstemperaturen (etwa

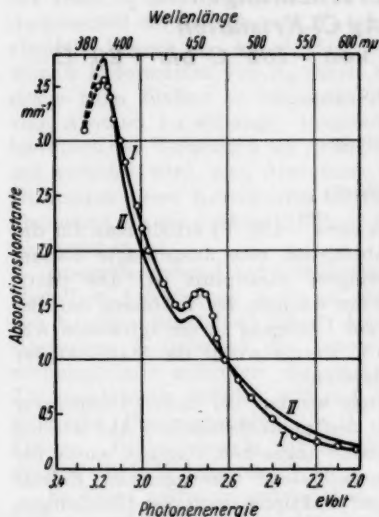


Abb. 1. AgCl + 0,01 Mol-% Ag<sub>2</sub>S. Kristall bei 440° C heiß gepreßt, rasch abgeschreckt. Kurve I (○—○—○): Zusatzabsorption bei -185° C. Kurve II: Zusatzabsorption bei -185° C, nachdem der Kristall 10 Stunden lang im Dunkeln bei +20° C gestanden hatte.

in (die bei 20° C erzeugten) Kolloide (Max. bei 550 mμ) verwandelt werden, im Gegensatz zum sensibilisierten AgBr<sup>10</sup>). Erhöhung der Bestrahlungstemperatur (-180° C bis -90° C) bewirkt ein Ansteigen der Sättigungswerte der Photochemie. Bei noch höheren Bestrahlungstemperaturen er-

folgen schon eher solche vor-kolloidale Zentren (molekularer Natur) bekommen. Über dieses Sachgebiet sind bisher mehrere Arbeiten von O. Stasiw und Mitarbeitern<sup>6-9, 10, 11</sup>) erschienen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die photochemischen Vorgänge in AgCl-Kristallen mit Ag<sub>2</sub>S- bzw. Ag<sub>2</sub>Se-Zusatz bei Temperaturen von -185° C bis +20° C zu untersuchen, in der Hoffnung, dadurch über die Vorstadien der Kolloidbildung weiteren Aufschluß zu erhalten. Es ergaben sich folgende Resultate: Die durch Ag<sub>2</sub>S bzw. Ag<sub>2</sub>Se (0,01 Mol-%) sensibilisierten AgCl-Kristalle sind bei -185° C photochemisch empfindlich. Hierbei ist stets die langwelligste Absorptionsbande (750 mμ bei Ag<sub>2</sub>S, 680 mμ bei Ag<sub>2</sub>Se) bedeutend höher als die kurzwelligere photochemische Absorption. Die bei -180° C erzeugten photochemischen Reaktionsprodukte müssen molekularer Natur sein, denn ihre Stabilität ist bedeutend geringer als die der Silber-Kolloide<sup>12</sup>). Diese molekularen Zentren (Bande 750 mμ und kurzwelligere Absorption) können nicht

<sup>6</sup>) O. Stasiw, Z. Elektrochem. **56**, 749 (1952).

<sup>7</sup>) E. Schöne, Z. Physik **136**, 52 (1953).

<sup>8</sup>) Ch. Volke, Z. Physik **138**, 623 (1954).

<sup>9</sup>) G. Seifert u. O. Stasiw, Z. Physik **140**, 97 (1955).

<sup>10</sup>) O. Stasiw, Z. Physik **130**, 39 (1951).

<sup>11</sup>) A. Scholz, Z. Physik **137**, 207 (1954).

<sup>12</sup>) Die Zentren (der Bande 750 mμ und der kurzwelligeren Absorption) sind zwar bei -185° C stabil, können aber durch Rotbestrahlung bei -180° C bzw. Erwärmen auf Zimmertemperatur abgebaut werden. Im Gegensatz dazu sind die Kolloide bei 20° C stabil und können auch durch Rotbestrahlung bei -180° C nicht zerstört werden. Allerdings erfolgt ein teilweises Ausbleichen der Kolloide durch Rotbestrahlung bei Zimmertemperatur.

folgt ein allmählicher Übergang der Bande 750 m $\mu$  in ein infrarotes Absorptionsgebirge. Die Diskussion der photochemischen Vorgänge bei tiefen Temperaturen beruhte auf der Fehlordnungstheorie, wobei eine hinreichende Konzentration von  $S_0^+$ ,  $[Cl_2^- S_0^+]$ ,  $[Ag_2^+ S_0^+]$ ,  $Ag_2^+$ ,  $Cl_2^-$ -Störstellen vorausgesetzt werden mußte. Über ihre Existenz siehe <sup>13-15</sup>). Für den photochemischen Akt wurden vor allem molekulare Störstellen als entscheidend angenommen (Volumeneffekt!), dagegen die Wirkung von inneren Oberflächen (wie Versetzungen, Mosaikgrenzen usw.) als unbedeutend betrachtet. Schließlich wurden mehrere Reaktionsmodelle der photochemischen Vorgänge bei tiefen Temperaturen diskutiert, deren mathematische Formulierung erfolgte durch reaktionskinetische Gleichungen.

Experimentelle Details über Meßapparatur (für Absorptionsmessungen) und Kristallherstellung wurden in der Arbeit <sup>11</sup>) sowie in der Dissertation <sup>16</sup>) dargestellt, sie sollen deshalb hier nicht nochmals gebracht werden.

Zu den Absorptionsmessungen wurden folgende Meßpräparate (Kristallplättchen von etwa 0,3 mm bis 0,7 mm Dicke) benutzt:

- Nur kalt gepreßte Kristallplättchen (bei 20° C).
- Bei 440° C heißgepreßt und dann rasch abgeschreckte Kristallplättchen; bzw. bei 440° C in evakuierten Supramaxröhren getemperte und dann rasch abgeschreckte Kristallplättchen. Heißgepreßte und getemperte Kristallplättchen zeigten in ihrem photochemischen Verhalten keine Abweichungen.

## II. Zusatzabsorption der Ag<sub>2</sub>S- und Ag<sub>2</sub>Se-haltigen AgCl-Kristalle bei tiefen Temperaturen (-185° C)

In heißgepreßten (440° C) Kristallen AgCl + 0,01 Mol-% Ag<sub>2</sub>S zeigt die Zusatzabsorption bei -185° C (siehe Abb. 1) zunächst eine kleine Bande mit dem Maximum 455 m $\mu$  und anschließend noch eine Bande bei 390 m $\mu$  <sup>17</sup>).

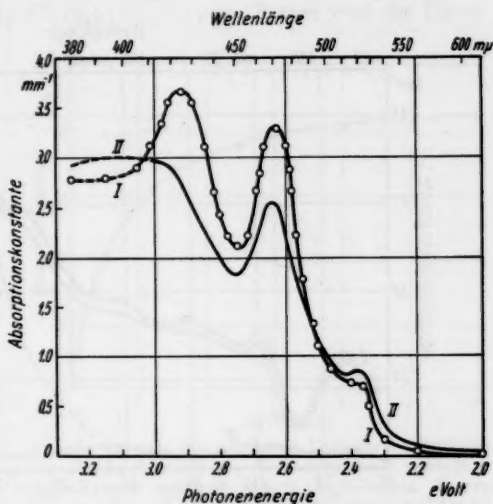


Abb. 2. AgCl + 0,01 Mol-% Ag<sub>2</sub>Se. Kristall heiß gepreßt, rasch abgeschreckt. Kurve I (○-○-○): Zusatzabsorption bei -185° C. Kurve II: Zusatzabsorption bei -185° C, nachdem der Kristall 60 Stunden im Dunkeln bei +20° C gestanden hatte

<sup>13</sup>) J. Teltow, Ann. Physik (6) 5, 63 bzw. 71 (1949).

<sup>14</sup>) O. Stasiw, Z. Physik 127, 522 (1950).

<sup>15</sup>) J. Ebert u. J. Teltow, Ann. Physik (6) 15, 268 (1955).

<sup>16</sup>) A. Scholz, Dissertation Berlin 1956 (Humboldt-Universität).

<sup>17</sup>) Wegen zu schwacher Intensität von Temperaturstrahlern mußte im Wellenlängengebiet 380 mμ bis 420 mμ eine Quecksilberhochdrucklampe zur Erzeugung des Meßlichtes benutzt werden. Deren Strahlungsintensität war oft schwankend, deshalb mußten hier die Messungen gehäuft werden.

Die Bande bei  $390\text{ m}\mu$  wurde von mir nur vermutet, jedoch durch Messungen von G. Scheidler bei der Temperatur des flüssigen  $\text{H}_2$  und der flüssigen Luft als sicher festgestellt. Die Bande bei  $455\text{ m}\mu$  ist oftmals nicht beobachtbar, unter welchen Umständen sie auftritt, konnte nicht entschieden werden. Durch Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde die Bande  $455\text{ m}\mu$  sehr schnell abgebaut, dagegen die Bande  $390\text{ m}\mu$  nicht (s. Abb. 1).

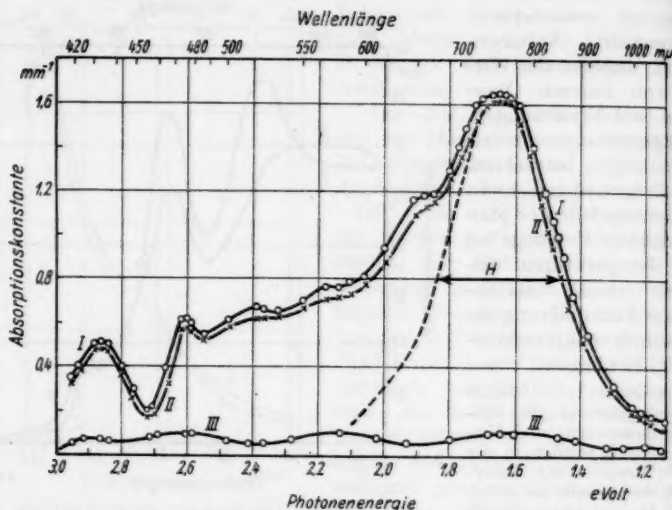


Abb. 3. Photochemische Erscheinungen bei  $-185^\circ\text{C}$  in einem heißgepreßten Mischkristall  $\text{AgCl} + 0,01\text{ Mol.-% Ag}_2\text{S}$ . Absorptionsmessung und Bestrahlung erfolgte stets bei  $-185^\circ\text{C}$ . Kurve I ( $\bigcirc-\bigcirc-\bigcirc$ ): Bestrahlungsabsorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) erzeugt durch Bestrahlung mit  $405\text{ m}\mu$  bei  $-185^\circ\text{C}$  eine Stunde lang. Kurve II ( $\times-\times-\times$ ): Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ), nachdem der Kristall 4 Stunden lang bei  $-185^\circ\text{C}$  im Dunkeln aufbewahrt worden war. Kurve III: Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) nach Rotbestrahlung ( $650-720\text{ m}\mu$ ) des Kristalls eine Stunde lang bei  $-185^\circ\text{C}$ .

Die Zusatzabsorption von heißgepreßten  $\text{AgCl}$ -Kristallen mit  $0,01\text{ Mol.-% Ag}_2\text{Se}$  bei  $-185^\circ\text{C}$  zeigt zwei hohe Banden: die erste bei  $470\text{ m}\mu$  (schon von Ch. Volke<sup>18)</sup> festgestellt<sup>19)</sup> und die zweite bei  $420\text{ m}\mu$ . Durch Erwärmen der Kristalle auf Zimmertemperatur wird die Bande  $420\text{ m}\mu$  leichter abgebaut als die bei  $470\text{ m}\mu$ <sup>19)</sup> (Abb. 2). Gemäß der von Smakula<sup>20)</sup> aus der Dispersionstheorie abgeleiteten Formel erhält man unter der Annahme, daß jedem  $\text{Ag}_2\text{S}$ -( $\text{Ag}_2\text{Se}$ )-Molekül des  $\text{Ag}_2\text{S}$ -( $\text{Ag}_2\text{Se}$ )-Zusatzes ein Absorptionszentrum entspricht, folgendes Ergebnis: die Zahl der Absorptionszentren, denen die Zusatzabsorption im Gebiet von  $600\text{ m}\mu$  bis  $380\text{ m}\mu$  entspricht,

<sup>18)</sup> Ch. Volke untersuchte die Zusatzabsorption bis etwa  $430\text{ m}\mu$ , konnte daher die kurzwelligere Bande  $420\text{ m}\mu$  nicht beobachten.

<sup>19)</sup> Weitere und ausführlichere Messungen über diese Erscheinungen erfolgen durch G. Scheidler.

<sup>20)</sup> A. Smakula, Z. Physik **59**, 603 (1930).

macht nur etwa 5% der Gesamtzahl der  $\text{Ag}_2\text{S}$ -( $\text{Ag}_2\text{Se}$ )-Moleküle aus. Der Hauptanteil der Zusatzabsorption muß also im UV-Gebiet liegen, kann jedoch durch Absorptionsmessungen nicht untersucht werden, weil im UV-Gebiet die Zusatzabsorption völlig von der Eigenabsorption überdeckt wird.

Als Zentren der Zusatzabsorption bei tiefen Temperaturen kommen in Frage:  $\text{S}_G^-$ -Ionen,  $[\text{Cl}_\square \text{S}_G^-]$ -Assoziate,  $[\text{Ag}_\square \text{S}_G^-]$ -Komplexe, und eventuell höhere Aggregate wie  $[\text{Cl}_\square \text{S}_G^-]_2$ ,  $[\text{Cl}_\square \text{S}_G^-] [\text{Ag}_\square \text{S}_G^-]$  usw. Ferner wird die Eigenabsorption von  $\text{Cl}_G^-$ -Ionen in der Nachbarschaft von  $\text{S}_G^-$ -Teilchen,  $\text{Ag}_\square$ -Ionen sowie anderer Störstellen verändert.

Der Absorptionsvorgang verläuft nach folgendem Mechanismus: Lichtquanten des eingestrahnten Meßlichtes werden von den Zentren der Zusatzabsorption ausgelöscht, wodurch dann Elektronen aus solchen Störstellen entweder ins Leitfähigkeitsband (freie Elektronen) oder in angeregte Zustände gelangen.

### III. Photochemische Erscheinungen

Die photochemischen Reaktionsprodukte wurden durch Bestrahlung mit blauem Licht, nämlich 405  $\mu\mu$  und 436  $\mu\mu$ , erzeugt. Das photochemische Verhalten war für beide Wellenlängen 405  $\mu\mu$  und 436  $\mu\mu$  dasselbe. Als photochemische Absorption wurde die Differenzabsorption zwischen belichtetem und unbelichtetem Kristall angenommen. Diese Annahme ist richtig im langwelligen ( $\lambda > 500 \mu\mu$ ), wo die Zusatzabsorption keine Rolle spielt. Dagegen im Gebiet der Zusatzabsorption ( $\lambda < 500 \mu\mu$ ) kann man nicht die Photochemie direkt bestimmen, sondern lediglich die Differenz des Aufbaues der Photochemie und des Abbaues der Zusatzabsorption während der Bestrahlung.

#### a) Photochemische Effekte in heißgepreßten AgCl-Kristallen mit 0,01 Mol-% $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz für $-185^\circ \text{C}$ Bestrahlungstemperatur

Die Absorptionsmessungen sowie die Bestrahlung der Kristalle erfolgten bei  $-185^\circ \text{C}$ . Das Spektrum der Photochemie (s. Abb. 3) zeigt als langwelligste Absorption eine hohe Bande bei 750  $\mu\mu$ , die 2- bis 3mal höher als die kurzwelligere Absorption ist. Weiterhin wurde der zeitliche Verlauf des Aufbaues der Bande 750  $\mu\mu$  gemessen; man erhielt hierfür monoton ansteigende Kurven, die einem Sättigungswert zustreben (Abb. 4). Bei hinreichend

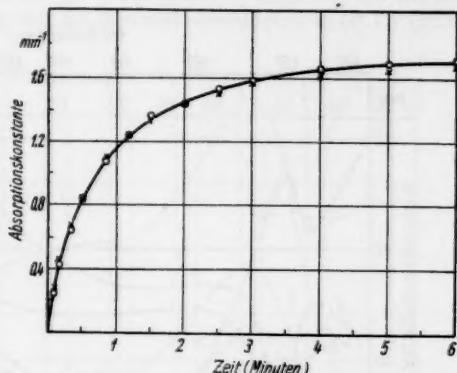


Abb. 4. Messung des zeitlichen Verlaufs des Aufbaues der Bande bei 750  $\mu\mu$  für einen heiß gepreßten AgCl-Kristall mit 0,01 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz. Kurve (○—×—○—×): Bestrahlungsabsorption ( $-186^\circ \text{C}$ ) für das Bandenmaximum 750  $\mu\mu$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Bestrahlung erfolgte mit 405  $\mu\mu$  bei  $-185^\circ \text{C}$

langer Bestrahlungsdauer erreicht also die photochemische Verfärbung eine Sättigung. Bei Bestrahlung der Kristalle mit schwacher Intensität (Bestrahlungsstärke etwa  $1/50$  der üblichen Intensität) erhielt man annähernd dieselben Sättigungswerte<sup>11)</sup> für die Schwärzung, die sich bei starker Intensität ergaben. Nur war die Bildungsgeschwindigkeit bedeutend geringer als bei starker Intensität. In sämtlichen Kristallen war die photochemische Absorption bei  $-185^\circ\text{C}$  stabil (s. Abb. 3). Dagegen wurde die Absorption infolge Erwärmung der Kristalle auf  $+20^\circ\text{C}$  zum großen Teil abgebaut. Auf

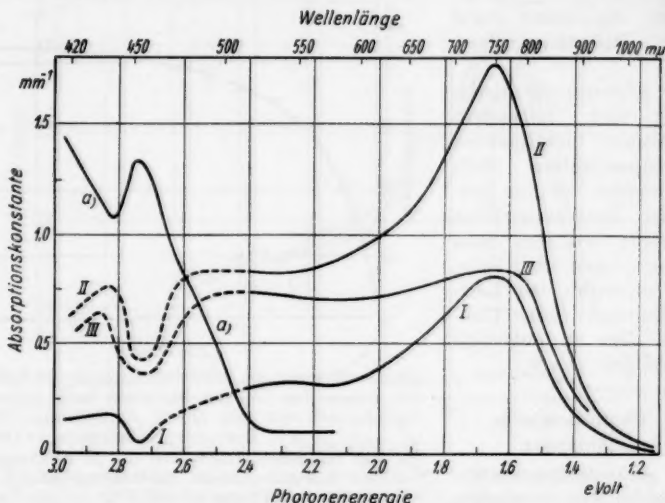


Abb. 5.  $\text{AgCl}$  + unbekannter Zusatz an  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Mischkristall aus der Schmelze gezogen, nur bei  $445^\circ\text{C}$  heiß gepreßt. Kristalldicke =  $0,93\text{ mm}$ . Kurve a: Zusatzabsorption bei  $-185^\circ\text{C}$ . Kurve I: Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ), erzeugt durch Bestrahlung mit  $405\text{ m}\mu$  (starke Intensität), 2 Stunden lang bei  $-185^\circ\text{C}$ . Kurve II: Bestrahlungsabsorption ( $-185^\circ\text{C}$ ), infolge weiterer Bestrahlung mit  $405\text{ m}\mu$ , 2 Stunden lang bei  $-130^\circ\text{C}$ . Kurve III: Bestrahlungsabsorption ( $-185^\circ\text{C}$ ), nachdem der Kristall 10 Stunden lang bei  $+20^\circ\text{C}$  im Dunkeln gestanden hatte. Reihenfolge: a)  $\rightarrow$  I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III

keinen Fall erhielt man hierbei eine Umwandlung der Bande  $750\text{ m}\mu$  in die Kolloidabsorption, wie es im sensibilisierten  $\text{AgBr}$  geschieht. Ein restloser Abbau der Absorption erfolgte durch Rotbestrahlung der Kristalle bei  $-185^\circ\text{C}$  (s. Abb. 3).

Bestrahlung der Kristalle mit dem sehr intensiven weißen Mischlicht ( $366\text{ m}\mu$  bis  $2\text{ m}\mu$ ) einer Hg-Hochdrucklampe ergab zwar dasselbe Spektrum wie die Bestrahlung mit  $436\text{ m}\mu$  bzw.  $405\text{ m}\mu$ ; jedoch die Sättigungswerte waren viel geringer, obgleich das weiße Mischlicht viel intensiver als das blaue Licht  $436\text{ m}\mu$  bzw.  $404\text{ m}\mu$  war. Die Erklärung hierfür liegt in der Tatsache, daß die roten und infraroten „Bestandteile“ des Mischlichtes die erzeugte Photochemie wieder auslöschten.

Änderungen der Temperungsdauer (5 Minuten bis 10 Stunden), der Temperatur des Temperns ( $380^\circ\text{C}$  bis  $445^\circ\text{C}$ ), der Abschreckgeschwindigkeit hatten nur geringen (nicht definierbaren) Einfluß auf das photochemische Verhalten der Kristalle.



Die Zugabe von etwa 1 Mol-% NaCl zu den  $\text{Ag}_2\text{S}$ -haltigen AgCl-Kristallen bewirkte, daß die Bande 750  $\text{m}\mu$  etwas vergrößert wurde ( $\kappa_{\text{Max}} = 2,1 \text{ mm}^{-1}$  an Stelle von  $\kappa_{\text{Max}} = 1,6 \text{ mm}^{-1}$ ).

**b) Photochemische Erscheinungen an heißgepreßten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -haltigen AgCl-Kristallen bei Bestrahlungstemperaturen zwischen  $-185^\circ\text{C}$  und  $-90^\circ\text{C}$**

Das hierbei erzeugte Absorptionsspektrum ist dem bei  $-185^\circ\text{C}$  gebildeten sehr ähnlich (s. Abb. 6). Auffällig ist hier wieder die infrarote Bande mit dem Max. 750  $\text{m}\mu$ . Die Halbwertsbreite  $H^{21)}$  der Bande 750  $\text{m}\mu$  war bei ein und demselben Kristall unabhängig von der Bestrahlungstemperatur (B.T.) (gültig

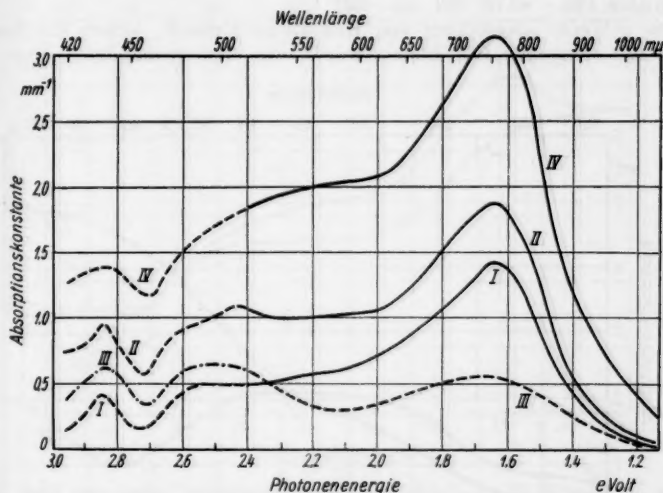


Abb. 6. AgCl + 0,01 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Der Kristall wurde in einem evakuierten Supremaxglasröhrchen bei  $400^\circ\text{C}$  20 Minuten lang getempert und dann rasch abgeschreckt. Kurve I: Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) erzeugt durch Bestrahlung mit 436  $\text{m}\mu$  1½ Stunden lang, bei  $-185^\circ\text{C}$ . Kurve II: Bestrahlungsabsorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) nach weiterer Bestrahlung mit 436  $\text{m}\mu$  ¼ Stunde lang bei  $-130^\circ\text{C}$ . Kurve III: Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) nach Infrarotbestrahlung ( $\lambda > 700 \text{ m}\mu$ ) eine Stunde lang bei  $-185^\circ\text{C}$ . Kurve IV: Absorption bei  $-185^\circ\text{C}$  nach Bestrahlung mit 436  $\text{m}\mu$ , 1 Stunde lang bei  $-110^\circ\text{C}$ .

bis etwa  $-110^\circ\text{C}$ ), der Bestrahlungsdauer und der Bestrahlungsintensität. Die Streuung von  $H$  für verschiedene Kristalle war recht gering. Ferner war die Halbwertsbreite  $H$  unabhängig von der Konzentration des  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatzes.  $H$  betrug etwa 0,35 eV bis 0,40 eV bei  $-185^\circ\text{C}^{22)}$ . Bei höheren Bestrahlungstemperaturen (höher als  $-120^\circ\text{C}$ ) vergrößerte sich dann die Halbwertsbreite.

<sup>21)</sup> Die Halbwertsbreite der Bande 750  $\text{m}\mu$  wurde hierfür nur aus dem langwelligen Zweig der Absorptionsbande bestimmt, da der kurzwellige Ast durch andere Absorptionszentren recht erheblich erweitert wurde (s. a. Abb. 3).

<sup>22)</sup> Als Vergleich sei erwähnt: Die Halbwertsbreite der  $F$ -Bande in NaCl bei  $-185^\circ\text{C}$  beträgt  $H = 0,34 \text{ eV}$ .

In den Abb. 5, 6 sind die Absorptionsspektren für den Fall der Sättigung dargestellt, da ja nach hinreichend langer Bestrahlungsdauer die Photochemie ihre Sättigung erreicht. Aus den Abb. 5, 6 ist nun ersichtlich: Bei Erhöhung der Bestrahlungstemperatur wachsen die Sättigungswerte der Photochemie; hierbei steigt die kurzwelligere Absorption bedeutend stärker an, als die Bande 750 m $\mu$ . Dies wird veranschaulicht durch Vergleich des Quotienten  $\gamma = \frac{\kappa(750 \text{ m}\mu)}{\kappa(550 \text{ m}\mu)}$  für verschiedene Bestrahlungstemperaturen. Für den Kristall der Abb. 6 ergibt sich z. B.:

bei Kurve I:  $\gamma = 2,6 \text{ B.T.} = -185^\circ \text{C}$ , bei Kurve II:  $\gamma = 1,9 \text{ B.T.} = -130^\circ \text{C}$ ,

bei Kurve IV:  $\gamma = 1,6 \text{ B.T.} = -110^\circ \text{C}$ .

Die  $\gamma$ -Werte schwankten von Kristall zu Kristall; jedoch die Tendenz, daß  $\gamma$  mit steigender B.T. kleiner wurde, war stets vorhanden.

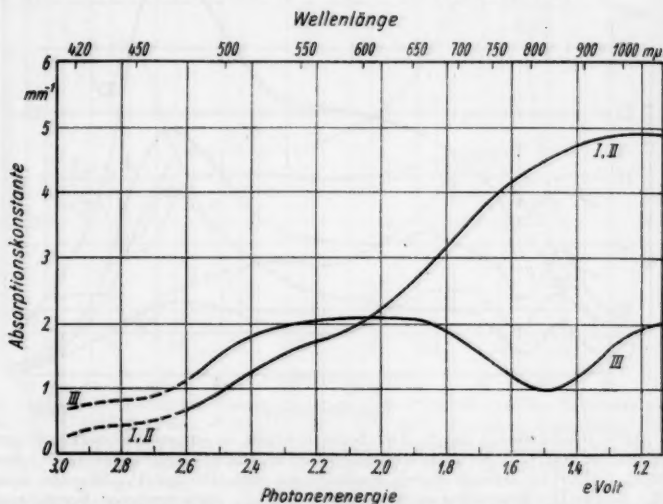


Abb. 7. AgCl + 0,01 Mol-% Ag<sub>2</sub>S. Kristall bei 430° C gepreßt, rasch abgeschreckt auf 20° C. Kurve I: Absorption bei +20° C erzeugt durch Bestrahlung mit 436 m $\mu$  starker Intensität bei variabler Bestrahlungstemperatur von -185° C bis +20° C. Bestrahlungsdauer = 50 Minuten. Kurve II: Absorption (+20° C), nachdem der Kristall 14 Stunden im Dunkeln bei +20° C aufbewahrt worden war (Kurve I ist identisch mit Kurve II). Kurve III: Teilweiser Abbau der Absorption durch Rotbestrahlung (700 m $\mu$  bis 850 m $\mu$ ) bei +20° C eine Stunde lang. Absorptionsmessung erfolgte stets bei +20° C

Die photochemischen Banden hatten ähnliche Stabilität wie für B.T. = -185° C. Denn die Banden waren bei -185° C stabil, dagegen durch Rotbestrahlung (s. Abb. 6) bei -185° C konnte die Bande 750 m $\mu$  zum größten Teil, die kurzwelligere Absorption teilweise ausgelöscht werden. Analoges ergab die Erwärmung der Kristalle auf +20° C (s. Abb. 5). Die kurzwelligen Absorptionszentren sind also bedeutend stabiler, als die der Bande 750 m $\mu$ . Es kann sich z. T. um kolloidale Zentren handeln, im Gegensatz zu den Zentren der Bande 750 m $\mu$ , die unbedingt molekularer Natur sein müssen.

c) Photochemische Vorgänge in heißgepreßten AgCl-Kristallen mit geringem Ag<sub>2</sub>S-Zusatz für Bestrahlungstemperaturen zwischen etwa  $-70^{\circ}\text{C}$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$

Eine mehrstündige Belichtung mit starker Lichtintensität ( $436\text{ m}\mu$  bzw.  $405\text{ m}\mu$ ) bei den Bestrahlungstemperaturen zwischen  $-70^{\circ}\text{C}$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$  erzeugte ein hohes Absorptionsgebirge im ultravioletten Gebiet um  $1000\text{ m}\mu$ , wie aus Abb. 7, 8 zu ersehen ist. Beim Versuch der Abb. 10 wurde die Bestrahlungstemperatur schrittweise erhöht. Zunächst wachsen die Bande  $750\text{ m}\mu$  und das kurzwelligere Absorptionsspektrum, bis die Bande  $750\text{ m}\mu$

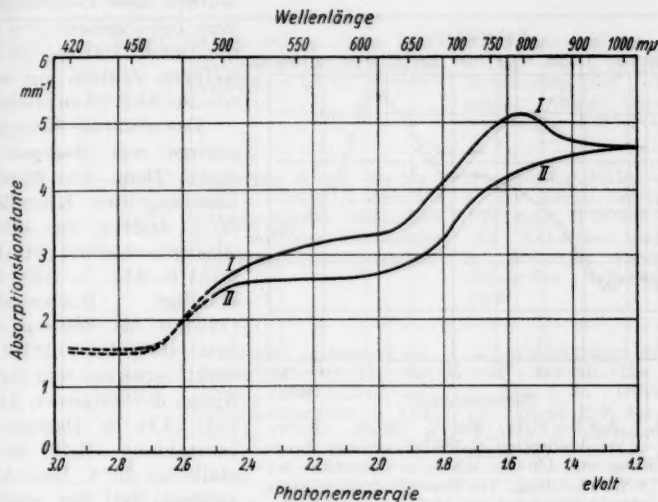


Abb. 8. AgCl rein gegen Mischkristall AgCl + 0,01 Mol-% Ag<sub>2</sub>S. Kristall bei  $420^{\circ}\text{C}$  heiß gepreßt, dann rasch abgeschreckt. Kurve I: Absorption bei  $-180^{\circ}\text{C}$ , erzeugt durch Bestrahlung mit starker Intensität von  $436\text{ m}\mu$ , eine Stunde lang bei variabler Temperatur von  $-185^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ . Kurve II: Bestrahlungsabsorption bei  $-180^{\circ}\text{C}$  nach intensiver Ultrarotbestrahlung ( $720$  bis  $880\text{ m}\mu$ ) bei  $-180^{\circ}\text{C}$ , 5 Stunden lang

sowie die kurzwelligere Verfärbung einen gewissen Höchstwert erreichen; erfolgt dann noch weitere Bestrahlung ( $436\text{ m}\mu$ ) bei noch höherer B.T., dann wird die Bande  $750\text{ m}\mu$  sowie die kurzwelligere Absorption z. T. abgebaut, und dafür das ultrarote Absorptionsgebirge aufgebaut. Ähnliche Ergebnisse erhält man auch für konst. B.T. von etwa  $-60^{\circ}\text{C}$  (hierbei Bestrahlung mit  $436\text{ m}\mu$  starker Intensität), wie aus Abb. 11 zu ersehen ist; die photochemische Verfärbung wächst an bis zu einem Höchstwert; bei weiterer Bestrahlung erfolgt ein kleiner Abbau der Bande  $750\text{ m}\mu$  sowie der kurzwelligeren Absorption und dafür wird das ultrarote Absorptionsgebirge ausgeprägter.

Die Bestrahlungszeiten für diesen Umwandlungsprozeß der Bande  $750\text{ m}\mu$  in das ultrarote Absorptionsgebirge waren sehr von den Bestrahlungsintensitäten abhängig. Ferner vollzog sich dieser Umwandlungsvorgang für konst. Intensitäten bei den einzelnen Kristallen verschieden rasch.

Bei schwacher Bestrahlungsintensität (etwa  $1/50$  der sonst üblichen Intensität) bekam man das infrarote Absorptionsspektrum nicht ausgeprägt, sondern die Bande  $750\text{ m}\mu$  war herausragend (Abb. 9). Die Absorptionszentren, die den Zwischenphasen entsprechen (s. hierzu Abb. 12), sind metastabil; denn bei der Temperatur von etwa  $-60^\circ\text{C}$  baute sich das Absorptionsspektrum (Bande  $750\text{ m}\mu$  und kurzwelligere Abs.) nur sehr wenig ab (s. Abb. 12). Hieraus folgt, daß die Verwandlung der Bande  $750\text{ m}\mu$  in das infrarote Absorptionsgebiet nur durch Lichteinwirkung ( $405\text{ m}\mu$  bzw.  $436\text{ m}\mu$ ) erfolgt und nicht etwa thermisch. Dagegen bei Zimmer-Temperatur ( $20^\circ\text{C}$ )

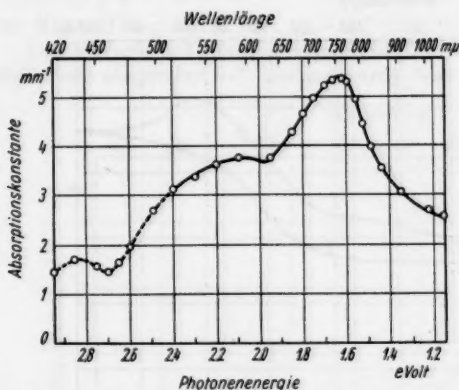


Abb. 9.  $\text{AgCl} + 0,01\text{ Mol.}\% \text{ Ag}_2\text{S}$ . Kurve ( $\circ-\circ-\circ$ ): Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) erzeugt durch Bestrahlung mit  $436\text{ m}\mu$  schwache Intensität bei  $-55^\circ\text{C}$  8 Stunden lang. Die Bestrahlungsintensität betrug etwa  $1/100$  der sonst üblichen starken Bestrahlungsintensität

wurden diese Zwischenphasen zum Teil abgebaut (vor allem die Bande  $750\text{ m}\mu$ , die kurzwelligen Zentren nur wenig), wie aus Abb. 12 zu ersehen ist.

Das ultrarote Absorptionsgebirge war dagegen sehr stabil. Denn eine 20stündige Lagerung der Kristalle bei  $20^\circ\text{C}$  änderte das infrarote Absorptionsgebiet überhaupt nicht (s. Abb. 7). Auch mehrstündige Rotbestrahlung ( $720\text{ m}\mu$  bis  $880\text{ m}\mu$  starke Intensität) bei  $-185^\circ\text{C}$  bewirkte einen nur sehr geringen Abbau der infraroten Absorption (Abb. 8). Dagegen Rotbestrahlung (R.B.) der Kristalle bei  $20^\circ\text{C}$  bleichte den größten Teil der ultraroten Absorption aus (Abb. 7).

#### d) Photochemie der heißgepreßten $\text{Ag}_2\text{S}$ -haltigen $\text{AgCl}$ -Kristallen bei Bestrahlungstemperaturen von $-10^\circ\text{C}$ bis $+60^\circ\text{C}$

Durch Bestrahlung bei etwa  $-20^\circ\text{C}$  bis  $+5^\circ\text{C}$  ergab sich ein sehr breites Absorptionsgebiet zwischen  $540\text{ m}\mu$  und  $800\text{ m}\mu$  (s. Abb. 13). Dagegen die Bestrahlung bei  $+20^\circ\text{C}$  (und höher bis etwa  $+60^\circ\text{C}$ ) erzeugte eine sehr breite Absorptionskurve mit dem Maximum bei  $550\text{ m}\mu^{23}$  (s. Abb. 14). Die Entstehung dieser Kolloidabsorption über die einzelnen Zwischenphasen konnte nicht experimentell festgestellt werden.

Diese Kolloidabsorption ist sehr stabil, denn bei Zimmertemperatur und Erwärmen auf  $+60^\circ\text{C}$  konnte keine Veränderung der Kolloidabsorption beobachtet werden (s. Abb. 15, 16). Auch eine mehrstündige Rotbestrahlung bei  $-185^\circ\text{C}$  ergab keinen Abbau der Kolloide (Abb. 15).

Allerdings durch eine mehrstündige Belichtung mit rotem bzw. infrarotem Licht bei  $+20^\circ\text{C}$  wurde ein großer Teil der Schwärzung ausgebleicht, vor allem der langwellige Flügel der Kolloidabsorption (s. Abb. 14, 16).

<sup>23</sup> An kaltgepreßten Mischkristallen wurde diese Kolloidabsorption von O. Stasiv u. J. Teltow festgestellt<sup>1)</sup>).

e) Zusammenfassung der Resultate über das photochemische Verhalten der heißgepreßten AgCl-Kristalle mit geringem  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz

Diese Zusammenfassung ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle

AgCl + geringer (0,01 Mol-%) Zusatz an  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; Kristalle heißgepreßt, dann abgeschreckt. Bestrahlung: 436  $\text{m}\mu$  bzw. 405  $\text{m}\mu$ 

Temp. der Absorptionsmessung	Bestrahlungstemperatur	Photochemisch erzeugtes Absorptionsspektrum	Stabilität der photochemisch gebildeten Absorption
-185° C	-185° C	Bande 750 $\text{m}\mu$ , die 2. bis 3-mal höher als kurzwelligere Absorption ist (s. Abb. 3)	Absorption stabil bei -185° C; völliger Abbau durch Rotbestrahlung bei -185° C; großer Abbau durch Erwärmung auf 20° C (s. Abb. 3)
-185° C	-180° C bis -120° C	Spektrum ähnlich wie für B.T. = -185° C (s. Abb. 5, 6) Sättigungswerte steigen mit B.T., vor allem kurzwellige Absorption sehr ansteigend	Absorption stabil bei -185° C; großer Abbau der langwell. Abs. durch R.B. bei -185° C und Erwärmen auf 20° C (s. Abb. 5, 6); kurzwelligere Absorption bedeutend stabiler
-185° C	-100° C bis -40° C	Absorption ansteigend bis Höchstwerte; dann geringer Abbau, dafür Aufbau der Infrarotabsorption (s. Abb. 10, 11)	Infrarotabsorption stabil bei +20° C sowie R.B. bei -180° C (s. Abb. 7, 8). Großer Abbau durch R.B. bei +20° C (s. Abb. 7). Zwischenphasen stabil bei -70° C (s. Abb. 12)
+20° C	-20° C bis +5° C	Sehr breite Absorption von etwa 540 $\text{m}\mu$ bis 900 $\text{m}\mu$ (s. Abb. 13)	Stabilität ist analog der für B.T. = +20° C
+20° C	+20° C	Kolloid mit Maximum bei 550 $\text{m}\mu$ (s. Abb. 14)	Stabil bei +20° C sowie R.B. bei -185° C (s. Abb. 15, 16). Teilweiser Abbau (langwell.!) durch R.B. bei +20° C (s. Abb. 14, 16)

f) Photochemische Eigenschaften von  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -haltigen AgCl-Kristallen

Das photochemische Verhalten von heißgepreßten Mischkristallen AgCl + ger. Zusatz an  $\text{Ag}_2\text{Se}$  ist ähnlich dem von  $\text{Ag}_2\text{S}$ -haltigen AgCl. Ungünstigerweise liegt jedoch bei  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -haltigen Kristallen (im Gegensatz zu den mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  sensibilisierten) ein großer Teil der photochemischen Absorption im Gebiet der Zusatzabsorption. Im Bereich der Zusatzabsorption kann man aber nur die Differenz des Aufbaus der Photochemie und des Abbaus der Zusatzabsorption während der Bestrahlung messen.

Heißgepreßte  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -haltige AgCl-Kristalle zeigen bei Bestrahlung mit 405  $\text{m}\mu$  bzw. 436  $\text{m}\mu$  bei -185° C eine hohe photochemisch erzeugte Bande

mit dem Maximum von  $680\text{ m}\mu$  (s. Abb. 17), was schon von Ch. Volke<sup>24)</sup> festgestellt wurde. Auffällig ist im kurzwelligen ( $\lambda < 500\text{ m}\mu$ ) Wellengebiet: die durch die Bestrahlung veränderte Absorption<sup>24)</sup> hat gerade an den Stellen ein Maximum (bzw. Minimum), an denen die Zusatzabsorption ein Minimum (bzw. Maximum) hat (s. Abb. 17). Analoges gilt auch für  $\text{Ag}_2\text{S}$ -haltige  $\text{AgCl}$ -Kristalle (s. Abb. 5). Bei Erhöhung der Bestrahlungstemperatur wird ähnlich wie in  $\text{Ag}_2\text{S}$ -haltigen Kristallen die Bande bei  $680\text{ m}\mu$  und vor allem die kurz-

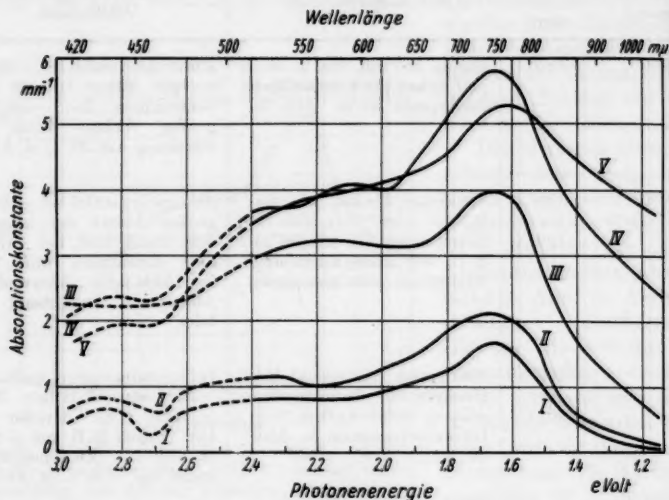


Abb. 10.  $\text{AgCl} + 0,01\text{ Mol.-% Ag}_2\text{S}$ . Kurve I: Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) erzeugt mit  $405\text{ m}\mu$  bei  $-185^\circ\text{C}$ , 1 Stunde lang. Kurve II: Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) nach weiterer Bestrahlung mit  $405\text{ m}\mu$  45 Minuten lang bei  $-135^\circ\text{C}$ . Kurve III: Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) nach weiterer Bestrahlung mit  $405\text{ m}\mu$  45 Minuten lang bei  $-100^\circ\text{C}$ . Kurve IV: Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) nach weiterer Bestrahlung mit  $405\text{ m}\mu$ , 30 Minuten lang bei  $-70^\circ\text{C}$ . Kurve V: Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) nach weiterer Bestrahlung mit  $405\text{ m}\mu$ , 30 Minuten lang, bei  $-30^\circ\text{C}$  bis  $-15^\circ\text{C}$ . Reihenfolge: I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  IV  $\rightarrow$  V. Absorptionsmessungen erfolgten stets bei  $-185^\circ\text{C}$ . Die Bestrahlung mit  $405\text{ m}\mu$  hatte stets starke Intensität

welligere Absorption stark vergrößert, bis schließlich bei einer bestimmten Bestrahlungstemperatur ein Höchstwert erreicht ist. Erfolgt dann noch weitere Bestrahlung mit  $436\text{ m}\mu$  bzw.  $405\text{ m}\mu$ , so wird ein großer Teil der Bande  $680\text{ m}\mu$  und der kurzwelligeren Absorption abgebaut (s. Abb. 18); dafür wird die Absorption im infraroten vergrößert (s. Abb. 18). Dies ist analog zu den Vorgängen in  $\text{AgCl}$  mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz. Jedoch ist in  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -haltigen Kristallen die ultrarote Absorption (s. Abb. 18) nicht so stark ausgeprägt wie in  $\text{Ag}_2\text{S}$ -haltigen  $\text{AgCl}$ -Kristallen.

<sup>24)</sup> Diese Absorption ist die Differenzabsorption zwischen Aufbau der Photochemie und Abbau der Zusatzabsorption infolge der Bestrahlung.



## IV. Überlegungen zu den photochemischen Prozessen

A. Photochemische Vorgänge bei tiefen Temperaturen ( $-185^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-120^{\circ}\text{C}$ )

Für die bei tiefen Temperaturen ( $-180^{\circ}\text{C}$  bis  $-120^{\circ}\text{C}$ ) gebildete photochemische Absorption (s. Abb. 3, 5) werden molekulare Zentren verantwortlich gemacht. Kolloidale Zentren scheiden aus. Es ist nämlich schwer vorstellbar, daß bei so tiefen Temperaturen Kolloide entstehen können, da zu deren Bildung die Bewegung von Chlorlücken bzw.  $\text{Cl}^-$ -Assoziaten erforderlich ist<sup>25)</sup>. Ferner spricht gegen die Annahme von kolloidalen Zentren die wesentlich höhere Stabilität der Kolloide.

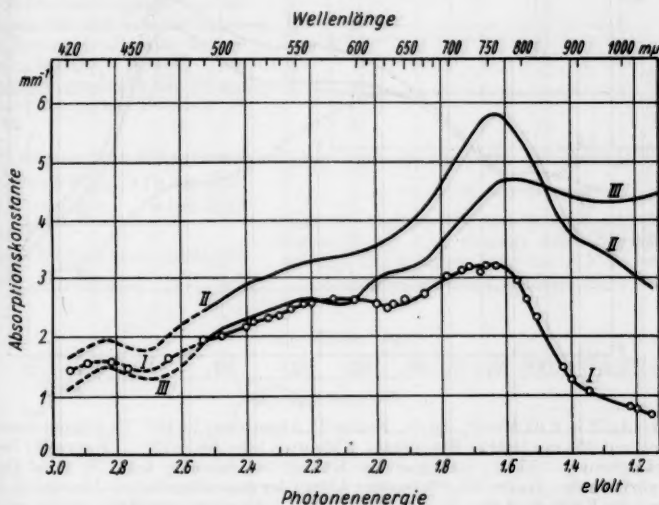


Abb. 11. AgCl + 0,01 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Kristall bei  $430^{\circ}\text{C}$  heiß gepreßt, dann rasch abgeschreckt. Absorptionsmessungen erfolgten stets bei  $-185^{\circ}\text{C}$ . Die Bestrahlung erfolgte stets bei  $-55^{\circ}\text{C}$  mit  $436\text{ m}\mu$  starker Intensität. Kurve I: Absorption erzeugt durch Bestrahlung mit  $436\text{ m}\mu$  bei  $-55^{\circ}\text{C}$ , 10 Sekunden lang. Kurve II: Bestrahlungsabsorption nach weiterer Belichtung mit  $436\text{ m}\mu$  bei  $-55^{\circ}\text{C}$ , 6 Minuten lang. Kurve III: Photochemisch erzeugte Absorption nach weiterer Bestrahlung mit  $436\text{ m}\mu$  bei  $-55^{\circ}\text{C}$ ,  $1\frac{1}{4}$  Stunden lang. Reihenfolge: I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III

Für die Erzeugung der photochemischen Absorptionszentren ( $-185^{\circ}\text{C}$  bis  $-130^{\circ}\text{C}$ ) wird folgender Reaktionsmechanismus angenommen: Durch das Licht werden aus den Elektronenspendern Elektronen befreit; diese Elektronen fallen in Fangstellen. Sind nun die gefüllten Fangstellen stabil, dann stellen sie die entstandenen photochemischen Absorptionszentren dar (reine Elektronenvorgänge). Sind dagegen die gefüllten Fangstellen instabil, dann müssen sie durch Hinzuwandern von  $\text{Ag}^+$ -Ionen stabilisiert werden, um

<sup>25)</sup> Die Beweglichkeit von Chlorlücken bzw. -Assoziaten wird bei  $-180^{\circ}\text{C}$  bis  $-140^{\circ}\text{C}$  als unmöglich vorausgesetzt. Dagegen sollen  $\text{Ag}^+$ -Ionen bei  $-185^{\circ}\text{C}$  noch als beweglich angesehen werden im AgCl.

photochemische Absorptionszentren zu bilden (Ionenwanderung ist erforderlich).

Als Elektronenspender fungieren die Zentren der Zusatzabsorption:  $S_G$ ,  $Ag_2S_G$ ,  $Cl_2S_G$ ,  $(S_G)_{or}$ ,  $[Ag_2S_G]_2$ ,  $[Cl_2S_G]_2$  usw.; werden aus ihnen durch das Bestrahlungslicht Elektronen befreit, dann entstehen hierbei keine Defektelektroden im Gegensatz zu den  $Cl_G$ -Zentren.

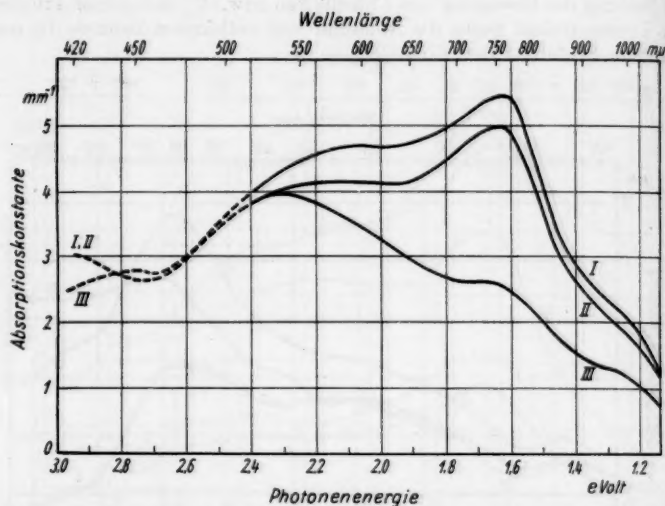
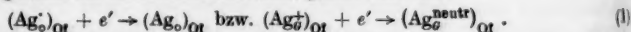


Abb. 12.  $AgCl + 0,01 \text{ Mol-\% } Ag_2S$ . Kurve I: Absorption ( $-185^\circ C$ ) erzeugt durch Bestrahlung mit  $405 \text{ m}\mu$  (starke Intensität), 2 Minuten lang bei  $-70^\circ C$ . Kurve II: Bestrahlungsabsorption ( $-185^\circ C$ ), nachdem der Kristall  $3\frac{1}{2}$  Stunden bei  $-70^\circ C$  im Dunkeln aufbewahrt wurde. Kurve III: Teilweiser Abbau der photochemischen Absorption infolge Lagerung des Kristalls 9 Stunden lang bei  $+20^\circ C$ . Absorptionsmessung erfolgte stets bei  $-185^\circ C$ , die Bestrahlung mit  $405 \text{ m}\mu$  starker Intensität

### 1. Absorptionszentren bei reinen Elektronenvorgängen:

$Ag^+$  und  $Ag_G^+$  im Inneren der Mosaikblöcke können nicht als Fangstellen fungieren, weil hierzu kein Platz zur Verfügung steht<sup>28)</sup>.

Dagegen können  $(Ag_G^+)_{or}$  und  $(Ag_G^+)_{or}$  an inneren Oberflächen (wie Versetzungen) schon eher Fangstellen für Elektronen darstellen, gemäß den Gln.:



Chlorlücken können ebenfalls Elektronen einfangen und so Farbzentren bilden, schematisch wird dies dargestellt zu:



bzw.



Ferner können Elektronen an inneren Oberflächen (Versetzungen, Mosaikgrenzen usw.) eingefangen werden:

Reaktionen an inneren Oberflächen: (4).

<sup>28)</sup> Ein so gebildetes  $Ag$ -Atom hätte einen Atomradius von etwa  $1,4 \text{ \AA}$ , wofür im Gitter kein Platz zur Verfügung steht.

Für die gemäß (1), (2), (3) und (4) gebildeten Zentren ist keine Ionenwanderung erforderlich; lediglich eine Bewegung der freien Elektronen im Leitfähigkeitsband wird hierbei benötigt. Die entstandenen Zentren sind unabhängig vom sensibilisierenden Zusatz  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; sie müßten auch in reinen AgCl-Kristallen entstehen, die aber bei tiefen Temperaturen keinerlei photochemische Verfärbung zeigen. Solche Zentren können in Mischkristallen durchaus auftreten. Allerdings die Bande 760  $\text{m}\mu$  soll nicht durch solche Zentren erklärt werden. Denn die Reaktionen (1), (2), (3), (4) sind reine Elektronenvorgänge und die Sättigung für die Zahl der gebildeten Zentren müßte dann temperaturunabhängig sein<sup>27)</sup>. Die Sättigungswerte der Bande 760  $\text{m}\mu$  sind aber temperaturabhängig (s. Abb. 6).

## 2. Absorptionszentren mit Ionenwanderung (Zusatz spielt wichtige Rolle!):

Als Elektronenfängstellen können weiterhin  $[\text{Cl}^- \text{S}'_G]$ -

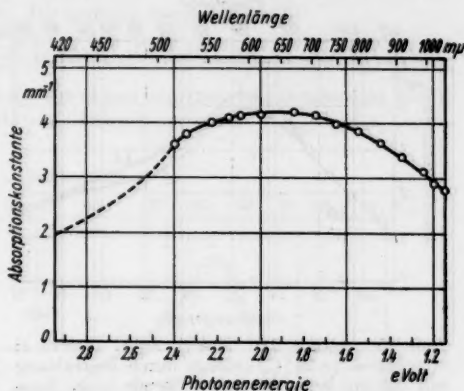


Abb. 13. AgCl + 0,01 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Absorptionskurve (O-O-O): Erzeugt durch Belichtung mit 436  $\text{m}\mu$ ,  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang bei  $-15^\circ\text{C}$  bis  $-5^\circ\text{C}$ . Absorptionsmessung erfolgte bei  $+20^\circ\text{C}$

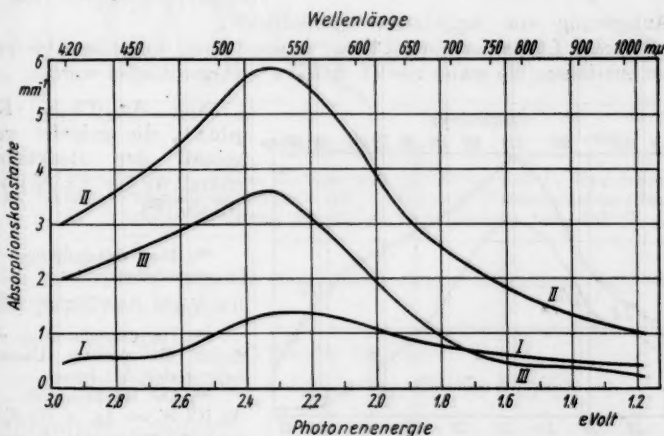


Abb. 14. AgCl + 0,01 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Kurve I: Verfärbung des Kristalls nach Bestrahlung mit 436  $\text{m}\mu$  5 Sekunden lang. Kurve II: Verfärbung infolge weiterer Belichtung mit 436  $\text{m}\mu$  3 Stunden lang. Kurve III: Teilweiser Abbau der Verfärbung infolge Rotbestrahlung (620  $\text{m}\mu$  bis 740  $\text{m}\mu$ ) bei  $+20^\circ\text{C}$  14 Stunden lang. Absorptionsmessung erfolgte stets bei  $+20^\circ\text{C}$ , desgleichen Bestrahlung

<sup>27)</sup> Die Zahl der insgesamt vorhandenen  $\text{Cl}^-$  ist konstant und der Sättigungswert wird erreicht, wenn alle  $\text{Cl}^-$  ein Elektron  $e'$  eingefangen haben, was bei „allen“ Temperaturen möglich ist.

Assoziat fungieren, gemäß der Reaktion:  $[\text{Cl}_\square\text{S}'_G] + e' \rightleftharpoons [\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ . Wenn die  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ -Komplexe Absorptionszentren darstellen könnten, müßten sie bei

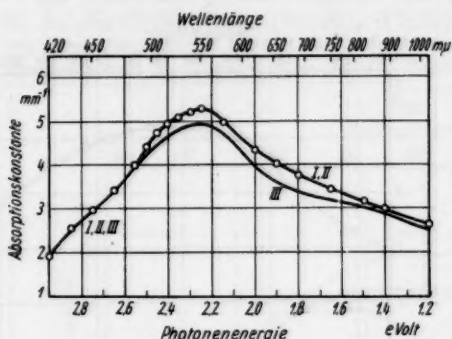


Abb. 15.  $\text{AgCl} + 0,01 \text{ Mol.-% Ag}_2\text{S}$ . Kurve I: Absorption ( $+20^\circ \text{C}$ ) erzeugt durch Bestrahlung mit  $436 \text{ m}\mu$  bei  $+20^\circ \text{C}$  eine Stunde lang. Kurve II: Absorption ( $+20^\circ \text{C}$ ), nachdem der Kristall bei  $+60^\circ \text{C}$  5 Stunden lang im Dunkeln gelagert wurde. Kurve III: Absorption ( $+20^\circ \text{C}$ ) nach Rotbelichtung ( $610 \text{ m}\mu$  bis  $730 \text{ m}\mu$ ) bei  $-185^\circ \text{C}$  6 Stunden lang.

die Anlagerung von  $\text{Ag}'_G$ -Ionen erforderlich<sup>29)</sup>.

Aus einem Lückenassoziat  $[\text{Cl}_\square\text{S}'_G]$  können dann folgende Absorptionszentren entstehen, die schon von O. Stasiw<sup>6)</sup> vorgeschlagen wurden:

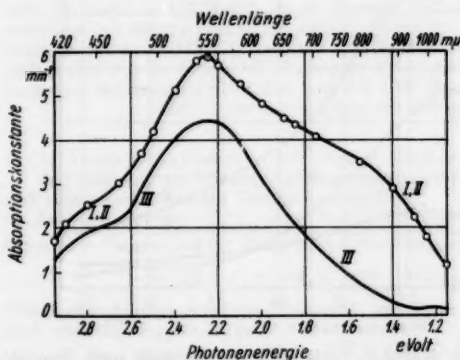
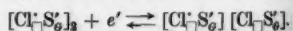


Abb. 16.  $\text{AgCl} + 0,01 \text{ Mol.-% Ag}_2\text{S}$ . Kurve I: Absorption ( $+20^\circ \text{C}$ ) erzeugt durch Belichtung mit  $405 \text{ m}\mu$  (starke Intensität) 1 Stunde lang bei  $+20^\circ \text{C}$ . Kurve II: Absorption ( $+20^\circ \text{C}$ ), nachdem der Kristall 15 Stunden bei  $+20^\circ \text{C}$  im Dunkeln gelagert wurde. Kurve III: Teilweiser Abbau der Absorption ( $+20^\circ \text{C}$ ), nach Infrarotbestrahlung ( $\lambda > 800 \text{ m}\mu$ ), 5 Stunden bei  $+20^\circ \text{C}$ .

sehr tiefen Temperaturen ( $-185^\circ \text{C}$ ) stabil sein; dann wäre ihre (d. h. die  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ -Teilchen) Sättigungskonzentration temperaturunabhängig oder könnte sogar mit fallender Temperatur zunehmen. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den experimentellen Tatsachen (s. Abb. 5, 6). Deshalb sollen die  $[\text{Cl}_\square\text{S}'_G]$ -Teilchen nicht als Absorptionszentren angesehen werden, sondern als thermisch leicht zerfallbare Zwischenzentren. Analoges soll für ähnliche durch reine Elektronenprozesse entstandene Zentren angenommen werden, wie z. B.  $[\text{Cl}_\square\text{S}'_G][\text{Cl}_\square\text{S}_G]$  usw. Zur Stabilisierung solcher mit Elektronen besetzten Fangstellen wie  $[\text{Cl}_\square\text{S}'_G]$ ,  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]_G$ ,  $[\text{Cl}_\square\text{S}'_G][\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ <sup>28)</sup> usw. ist

α)  $\text{Ag}'_G[\text{Cl}_\square\text{S}'_G]$ -Komplexe, die gebildet werden gemäß der Reaktionsgleichung:  $\text{Ag}'_G + [\text{Cl}_\square\text{S}'_G] \rightarrow \text{Ag}'_G[\text{Cl}_\square\text{S}'_G]$ <sup>30)</sup>.

<sup>28)</sup> Die dazugehörige Elektronenreaktion lautet:



<sup>29)</sup> Die Stabilisierung erfolgt durch die positive Überschuldung der  $\text{Ag}'_G$ -Ionen.

<sup>30)</sup> Die Rückreaktion  $\text{Ag}'_G[\text{Cl}_\square\text{S}'_G] \rightarrow \text{Ag}'_G + [\text{Cl}_\square\text{S}'_G]$  soll bei tiefen Temperaturen vernachlässigt werden, infolge der Stabilität der Absorptionszentren (s. Abb. 3). Dagegen bei höheren Temperaturen kann die Rückbildung durchaus stattfinden, weil die Banden durch Erwärmung abgebaut werden. Ähnliches gilt auch für die anderen analogen Reaktionen.

$\beta$ )  $(\text{AgO})_2 [\text{Cl}'\text{S}'_G]$ -, „Teilehen“, die entstehen gemäß den Gleichungen:  
 $\text{AgO} [\text{Cl}\text{S}'_G] + e' \rightleftharpoons \text{AgO} [\text{Cl}'\text{S}'_G]$ ;  $\text{AgO} [\text{Cl}'\text{S}'_G] + \text{AgO} \rightarrow (\text{AgO})_2 [\text{Cl}'\text{S}'_G]$ ,

$\gamma$ )  $(\text{AgO})_3 [\text{Cl}''\text{S}''_G]$ -Assoziate, die erzeugt werden gemäß:  
 $(\text{AgO})_2 [\text{Cl}\text{S}'_G] + e' \rightleftharpoons (\text{AgO})_2 [\text{Cl}'\text{S}'_G]$ ;  $(\text{AgO})_2 [\text{Cl}'\text{S}'_G] + \text{AgO} \rightarrow (\text{AgO})_3 [\text{Cl}''\text{S}''_G]$ .

Weitere Absorptionszentren können aus einem einzigen Lückenassoziat nicht entstehen. Aus zusammengesetzten Lückenkomplexen wie  $[\text{Cl}'\text{S}'_G]_2$  usw.

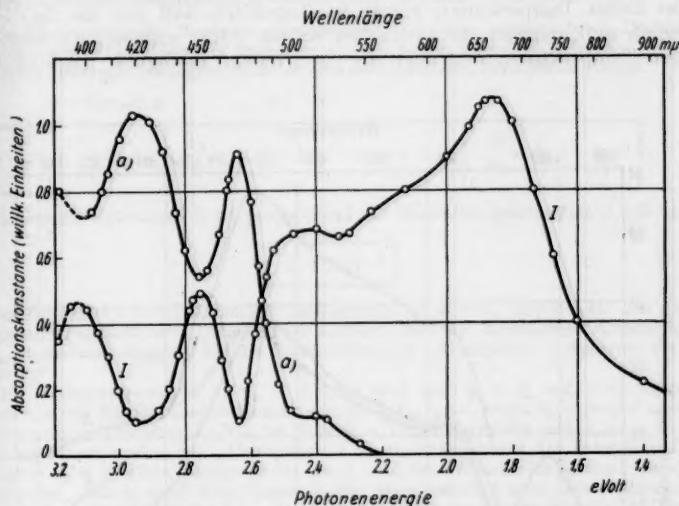
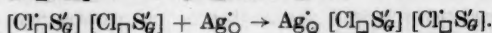
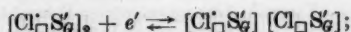


Abb. 17. AgCl + 0,01 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Kristall heiß gepreßt bei  $445^\circ\text{C}$ , dann rasch abgeschreckt. Kurve a: Zusatzabsorption bei  $-185^\circ\text{C}$ . Kurve I: Photochemische Absorption ( $-185^\circ\text{C}$ ) infolge Belichtung mit  $486\text{ m}\mu$ , 1 Stunde lang, bei  $-185^\circ\text{C}$

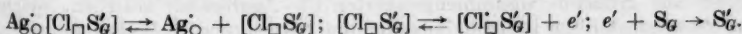
könnten bei  $-185^\circ\text{C}$  folgende Absorptionszentren entstehen:  $\text{AgO} [\text{Cl}\text{S}'_G]$   $[\text{Cl}'\text{S}'_G]$  gemäß den Gln.:



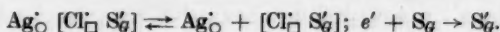
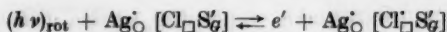
### 3. Stabilitätsfragen:

Die gebildeten Absorptionszentren sind bei  $-185^\circ\text{C}$  stabil (s. Abb. 3); erklärt wird dies durch die Annahme, daß die  $\text{AgO}^-$ -Ionen von den entstandenen Komplexen wie  $\text{AgO} [\text{Cl}\text{S}'_G]$ ,  $(\text{AgO})_2 [\text{Cl}'\text{S}'_G]$  nicht wegwandern.

Dagegen durch Erwärmen der Kristalle wird die Bestrahlungsabsorption zum großen Teil abgebaut. Es soll erklärt werden durch Fortwanderung der  $\text{AgO}^-$ -Ionen von den Komplexen (hierbei keine Bestrahlung); z. B. gemäß



Durch Rotbestrahlung wird die photochemische Absorption ausgebleicht. Beispielsweise könnte dies nach folgenden Reaktionen erfolgen:



### B. Photochemie bei höheren Temperaturen (von etwa $-100^{\circ}\text{C}$ bis $-20^{\circ}\text{C}$ )

Bei tiefen Temperaturen wurde vorausgesetzt, daß nur die  $\text{Ag}^{\circ}_{\square}$ -Ionen beweglich sind, dagegen die Cl-Lücken sollten völlig unbeweglich sein. Bei höheren Temperaturen sind auch die  $\text{Cl}_{\square}$ -„Ionen“ beweglich. Dadurch wird

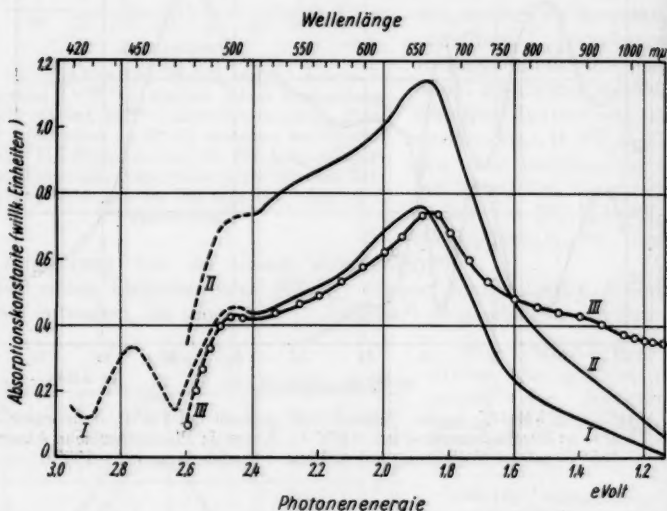


Abb. 18.  $\text{AgCl} + 0,01 \text{ Mol.}\% \text{ Ag}_2\text{Se}$ . Kristall heiß gepreßt, dann rasch abgeschreckt. Absorptionsmessungen erfolgten stets bei  $-185^{\circ}\text{C}$ . Die Bestrahlung bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mit starker Intensität der Linie  $436 \text{ m}\mu$ . Kurve I: Absorption infolge Bestrahlung mit  $436 \text{ m}\mu$ , 10 Sekunden lang bei  $-60^{\circ}\text{C}$ . Kurve II: Absorption infolge weiterer Bestrahlung mit  $436 \text{ m}\mu$ , 5 Minuten lang bei  $-60^{\circ}\text{C}$ . Kurve III ( $\bigcirc-\bigcirc-\bigcirc$ ): Absorption infolge weiterer Bestrahlung mit  $436 \text{ m}\mu$ , 3 Stunden lang bei  $-60^{\circ}\text{C}$ . Reihenfolge: I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III

die Photochemie entscheidend beeinflusst. Bei höheren Temperaturen können (im Gegensatz zu tiefen Temperaturen) infolge Zusammenlagerung von  $\text{Cl}_{\square}$ -Komplexen größere Aggregate (z. B. Kolloide) entstehen, die als Absorptionszentren fungieren.

Die Absorptionszentren des infraroten Absorptionsgebietes (s. Abb. 7, 8) sollen aus größeren zusammengelagerten  $\text{Cl}_{\square}$ -Aggregaten bestehen, welche ein Zwischenstadium zwischen molekularen Zentren und Kolloiden darstellen.



# V. Reaktionskinetische Modelle für die photochemischen Prozesse in Ag<sub>2</sub>S-haltigen AgCl-Kristallen bei tiefen Temperaturen (—180° C)

## A. Zunächst wird ein sehr einfacher Reaktionsmechanismus skizziert,

der eine exakte Lösung der dazugehörigen kinetischen Gleichungen gestattet. Obgleich dieses Modell (infolge seiner Einfachheit) die tatsächlichen photochemischen Vorgänge bestimmt nicht beschreiben wird, kann es trotzdem zur Orientierung über einige Eigenschaften der Photochemie dienen<sup>31)</sup>. Ferner können an diesem Modell verschiedene Näherungsverfahren, die bei komplizierten Reaktionsmechanismen angewandt werden, erprobt werden.

Es werden folgende Prozesse angenommen:  $x$ -Zentren werden durch Bestrahlung (Lichtintensität  $J$ ) in  $y$ -Zentren umgewandelt; aus diesen  $y$ -Zentren entstehen  $z$ -Zentren, die für die Absorption maßgebend seien. Die dazugehörigen Reaktionen lauten:



$\frac{dx}{dt} = k_1 y - k_2 x$	$\frac{dy}{dt} = k_2 x - k_1 y - k_3 y + k_4 z$	$\frac{dz}{dt} = k_3 y - k_4 z$
---------------------------------	---	---------------------------------

(1)

Die kinetische Konstante  $k_2$  ist proportional der Bestrahlungsintensität  $J$  des Lichtes:

$$k_2 = \text{prop } J$$

Im Zeitpunkt  $t = 0$  (Beginn der Belichtung!) sei  $x = x_0$ ,  $y = z = 0$ . Für die Bildungsgeschwindigkeit der „Absorptions“zentren sind die kinetischen Konstanten  $k_1$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  maßgebend, dagegen für die Rückbildung der „Absorption“ ( $z$ -Zentren) die Konstante  $k_4$ <sup>32)</sup>.

Die Sättigungswerte  $x_s$ ,  $y_s$ ,  $z_s$  (hierfür muß sein:  $x_s = y_s = z_s = 0$ ) hängen im allgemeinen von den kinetischen Konstanten  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  ab, wegen  $k_2 = \text{prop } J$  auch von der Bestrahlungsintensität  $J$ . Nur im Falle  $k_4 \ll (k_1, k_3, k_2)$  erhält man  $z_s \approx x_0$ , d. h. die Sättigungskonzentration der „Absorption“  $z$  ist unabhängig von der Intensität  $J$ . Die Bedingung  $k_4 \ll k_1$  allein genügt nicht, um  $z_s \approx x_0$  zu erhalten; maßgebend für  $z_s \approx x_0$  ist weiterhin, daß  $k_3$  nicht klein gegen  $k_1$  ist. Dies bedeutet aber: Die Bedingung für  $z_s \approx x_0$  lautet: Die Rückbildung der Absorptionszentren  $z$  muß sehr langsam im Vergleich zur Erzeugung der Absorptionszentren erfolgen.

Für den zeitlichen Verlauf der Reaktion soll nur der wichtige Spezialfall ( $k_1, k_2$ )  $> (k_3, k_4)$  diskutiert werden; er entspricht der Vorstellung, daß bei komplizierteren Reaktionssystemen die Elektronenprozesse sehr rasch gegen die Ionenwanderung verlaufen. Aus den Gln. (1) erhält man:

$$\dot{x} = k_1 (x_0 - z) - (k_1 + k_2) x$$

Für kleine Zeiten  $t \leq \Delta t$  kann in dieser Gleichung  $z = 0$  gesetzt werden; dann erhält man:

$$x = (k_1/\lambda_1) x_0 + (k_2/\lambda_1) x_0 \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad y = (k_2/\lambda_1) \cdot x_0 (1 - e^{-\lambda_1 t}) \quad \text{mit } \lambda_1 = (k_1 + k_2).$$

Für die Zeiten  $t \approx (3/\lambda_1)$  ist:  $k_1 y = k_2 x$ , während noch  $z \ll x_0 \cdot (3k_2/\lambda_1) \approx 0$  ( $k_2 \ll \lambda_1$ ). Deshalb ist auch die Annahme  $z = 0$  für  $t = 0$  bis  $t \approx (3/\lambda_1)$  erfüllt. Dasselbe Ergebnis erhält man auch durch Reihenentwicklung der exakten Lösung von (1) für  $t = 0$  bis  $t \approx (3/\lambda_1)$  wenn  $(k_1, k_2) > (k_3, k_4)$  ist. Dieses Resultat bedeutet: Die sehr rasche Reaktion  $x \xrightarrow{k_1} y$  hat in der Zeit  $t \approx (3/\lambda_1)$  schon nahezu ihr Gleichgewicht erreicht, während die sehr langsame Reaktion  $y \xrightarrow{k_3} z$  noch nicht einmal angelaufen ist.

Für Zeiten  $t > (3/\lambda_1)$  ist für den weiteren Verlauf lediglich die sehr langsame Reaktion  $y \xrightarrow{k_3} z$  maßgebend;  $x$ ,  $y$  ändern sich hierbei stets so, daß das kinetische Gleichgewicht

<sup>31)</sup> z. B. Abhängigkeit der Sättigungswerte für die Absorption von der Bestrahlungsintensität.

<sup>32)</sup> Dies folgt aus der Diskussion der exakten Lösung des Gleichungssystems (1).

$k_1 y = k_2 y$  zwischen ihnen erhalten bleibt. Es gilt dann:

$$\boxed{x + y + z = x_0} \quad \boxed{k_1 y = k_2 x} \quad \boxed{\dot{z} = k_3 y - k_4 z}$$

Hierbei  $t > (3/\lambda_1)$ . Als Lösung erhält man hier:

$$\boxed{x = x_0 + (k_1/\lambda_1) \cdot z_0 \cdot e^{-\lambda_1 t}} \quad \boxed{y = y_0 + (k_2/\lambda_1) z_0 \cdot e^{-\lambda_1 t}} \quad \boxed{z = z_0 \cdot (1 - e^{-\lambda_1 t})}$$

mit:

$$\lambda_2 = (1/\lambda_1) \cdot (k_1 k_4 + k_2 k_3 + k_3 k_4) \quad \text{und} \quad \lambda_1 = (k_1 + k_2).$$

Diese Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den Reihenentwicklungen, die man für  $(\lambda_2/\lambda_1) < 1$  und  $t > (3/\lambda_1)$  aus den exakten Lösungen von (1) erhält.

Aus diesem sehr einfachen Modell können nun einige allgemeiner gültige Schlüsse gezogen werden:

1. Die Bildungszeit  $t_{\text{Bildung}}$  der photochemischen Absorption ist sehr abhängig von der Bestrahlungsintensität  $J$ , wobei gilt: Je kleiner  $J$  ist, desto größer muß  $t_{\text{Bildung}}$  sein.

2. Die Sättigungswerte der photochemisch erzeugten Absorption sind im allgemeinen von den kinetischen Konstanten abhängig und deshalb auch von der Bestrahlungsintensität  $J$ . Nur wenn die Rekombination der photochemischen Absorptionszentren vernachlässigt werden kann, sind die Sättigungswerte der Absorption unabhängig von den kinetischen Konstanten und somit auch von der Intensität  $J$ . Ein theoretisches und auch experimentelles Kriterium für die Vernachlässigung der Rückbildungsprozesse ist: Die Bildungszeit<sup>32)</sup>  $t_{\text{Bildung}}$  zur Erzeugung der Absorptionszentren muß sehr sehr klein sein zur Abbaizeit  $t_{\text{Abbau}}$ <sup>33)</sup> eines teilweisen Abbaus der photochemischen Absorption nach Abschalten der Bestrahlung bei derselben Temperatur. Beide Zeiten  $t_{\text{Bildung}}$  und  $t_{\text{Abbau}}$  sind durch Absorptionsmessungen feststellbar. Die Vernachlässigung der Rekombination muß von der Intensität  $J$  abhängen<sup>34)</sup>, weil  $t_{\text{Bildung}}$  von  $J$  abhängt. In  $\text{Ag}_2\text{S}$ -haltigen  $\text{AgCl}$ -Kristallen war bei tiefen Temperaturen ( $-185^\circ\text{C}$ ) dieses Kriterium für die benutzten Intensitäten erfüllt, was aus Abb. 3 zu ersehen ist.

Es sollen nun zwei Reaktionsmechanismen behandelt werden, die den tatsächlichen photochemischen Prozessen in  $\text{AgCl}$  bedeutend besser angepaßt sind, als das bisherige recht primitive Modell. Bei beiden Modellen wird vorausgesetzt:

1. Es sollen nur photochemische Prozesse zwischen molekularen Zentren betrachtet werden. Oberflächeneffekte (Versetzungen, Mosaikgrenzen usw.) werden hierbei nicht beachtet.

2. Von den molekularen Zentren sollen lediglich die  $\text{Ag}^+\text{-Ionen}$  bei tiefen Temperaturen als beweglich angesehen werden; dagegen  $\text{S}_2^-$ - und  $\text{Cl}_2^-$ -Komplexe sollen als unbeweglich angenommen werden. Deshalb sind solche  $\text{Cl}_2^-$

<sup>32)</sup> Als Zeit zur Bildung der Absorptionszentren kann etwa die Zeit von Beginn der Bestrahlung bis zur Erreichung von etwa  $4/5$  des Sättigungswertes angesehen werden. Analoges gilt auch für die Abbaizeit der Absorption.

<sup>34)</sup> Bei sehr geringen Bestrahlungsintensitäten muß man beispielsweise die Rückbildungsprozesse beachten, dagegen bei stärkeren Intensitäten können die Abbauvorgänge weggelassen werden.

und  $S'_0$ -Assoziat gleichmäßig und unbeweglich bei tiefen Temperaturen ( $-180^\circ\text{C}$ ) im Kristallgitter eingebaut.

3. Die Rückbildungsvorgänge sollen als unbedeutend angesehen werden. (Kriterium hierfür: Die Bildungszeit der Photochemie ist sehr sehr klein gegen die Abbauzeit.)

4. Es wird nur eine einzige Sorte von Absorptionszentren berücksichtigt; dies bedeutet eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Vorgänge<sup>3a)</sup>.

#### B. Beim ersten Modell wird folgender Mechanismus angenommen:

Aus den Elektronenspendern ( $N_S$ ) werden durch Lichtquanten ( $N_P$ ) der Bestrahlung Elektronen ( $n$ ,  $e'$ ) befreit; diese freien Elektronen ( $n$ ) fallen in Elektronenfängstellen ( $N_F$ ); diese gefüllten Fangstellen ( $N_1$ ) besitzen nun eine negative Überschußladung und ziehen  $\text{Ag}^+$ -Ionen ( $N_0$ ) an; die so erzeugten Aggregate seien die Absorptionszentren ( $N_A$ ).

Es möge nun bedeuten:

$N_P$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der Lichtquanten des Bestrahlungslichtes,

$N_S$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der Elektronenspender,

$N_F$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der Restzentren, die entstehen, wenn von einem Spender ein Elektron abgespalten wird,

$n$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der freien Elektronen,

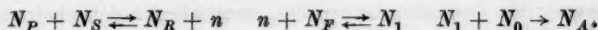
$N_1$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der Elektronenfänger, wenn noch kein Elektron eingefangen ist,

$N_0$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der mit je einem Elektron besetzten Fangstellen,

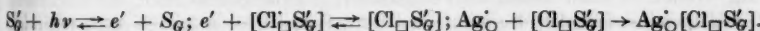
$N_A$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der  $\text{Ag}^+$ -Ionen, welche für die Bildung der Absorptionszentren zur Verfügung stehen,

$N_A$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der gebildeten Absorptionszentren.

Die entsprechenden Reaktionen sind:



Beispielsweise können sich folgende Vorgänge abspielen:



Hierbei entsprechen einander also:  $N_S \leftrightarrow S'_0$ ;  $N_F \leftrightarrow S_0$ ;  $N_P \leftrightarrow [\text{Cl}_\square S'_0]$ ;  $N_1 \leftrightarrow [\text{Cl}_\square S'_0]$ ;  $n \leftrightarrow e'$ ;  $N_A \leftrightarrow \text{Ag}^+[\text{Cl}_\square S'_0]$ .

Die kinetischen Reaktionsgleichungen lauten nun:

$\dot{N}_S = k_2 n N_R - k_1 N_P N_S$		$\dot{N}_R = k_1 N_P N_S - k_2 n N_R$	
$\dot{n} = k_1 N_P N_S - k_2 n N_R - k_3 n N_F + k_4 N_1$			
$\dot{N}_F = -k_3 n N_F + k_4 N_1$		$\dot{N}_1 = k_3 n N_F - k_4 N_1 - k_5 N_0 N_1 + k_6 N_A$	
$\dot{N}_A = k_5 N_0 N_1 - k_6 N_A$		$\dot{N}_0 = -k_5 N_0 N_1 + k_6 N_A$	$k_6 \ll k_5!!$

(R. 1)

<sup>3a)</sup> Prozesse der Art:  $\text{Ag}^+[\text{Cl}_\square S'_0] + e' \rightleftharpoons \text{Ag}^+[\text{Cl}_\square S'_0]$  und  $\text{Ag}^+[\text{Cl}_\square S'_0] + \text{Ag}^+ \rightarrow (\text{Ag}^+)_2[\text{Cl}_\square S'_0]$  und ähnliche, die tatsächlich stattfinden können, werden also vernachlässigt, infolge zu großer mathematischer Schwierigkeiten.

Hieraus ergibt sich:

$$\dot{N}_S = -\dot{N}_R, \quad \dot{N}_A = -\dot{N}_0, \quad \dot{n} = \dot{N}_R + \dot{N}_F, \quad \dot{N}_1 = -\dot{N}_F + \dot{N}_0.$$

Es seien  $(N_0)_M$ ,  $(N_S)_M$ ,  $(N_F)_M$  die maximal für den photochemischen Akt zur Verfügung stehende Anzahl pro  $\text{cm}^3$  an  $\text{Ag}_0^-$ -Ionen ( $N_0$ ), Elektronenspender ( $N_S$ ) und Fangstellen ( $N_F$ ).

Für den Zeitpunkt  $t = 0$  (Anfang der Belichtung!) gilt:

$$N_S = (N_S)_M, \quad N_F = (N_F)_M, \quad N_0 = (N_0)_M, \quad n = N_1 = N_R = N_A = 0.$$

$\alpha$ ) Die Sättigungswerte der Absorption: Für die Sättigungswerte (Index  $s$ ) muß gelten:

$$(\dot{N}_A)_s = (\dot{N}_F)_s = (\dot{N}_1)_s = (\dot{N}_0)_s = (\dot{n})_s = (\dot{N}_S)_s = (\dot{N}_R)_s = 0.$$

Es wird 1. angenommen:  $(N_1)_s \approx 0$ ,  $(N_0)_s \neq 0$ ; da man die Rückbildung vernachlässigt, erhält man dann:  $(N_A)_s \approx (N_F)_M$ .

Dies bedeutet aber: Die Sättigung ist erreicht, wenn alle Fangstellen in Absorptionszentren umgewandelt sind<sup>3a</sup>). Der Wert  $(N_F)_M$  ist aber bei tiefer Temperatur ( $-180^\circ\text{C}$ ) unabhängig von der Temperatur. Dasselbe müßte deshalb auch für die Sättigungswerte der Absorption  $((N_A)_s)$  gelten bei  $-180^\circ\text{C}$ . In Wirklichkeit sind sie aber bei  $\text{AgCl}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz temperaturabhängig.

Es wird 2. angenommen:  $(N_0)_s \approx 0$ ,  $(N_1)_s \neq 0$ .

Wird die Rekombination vernachlässigt, dann erhält man:

$$(N_A)_s \approx (N_0)_M.$$

Dies bedeutet: Die Sättigung ist erreicht, wenn alle für den photochemischen Akt zur Verfügung stehenden  $\text{Ag}_0^-$ -Ionen an  $N_1$ -Zentren angelagert sind (und so Absorptionszentren gebildet haben). Nimmt man nun an, daß nur solche  $\text{Ag}_0^-$ -Ionen zu einer besetzten Fangstelle ( $N_1$ ) gelangen können, die sich innerhalb eines bestimmten Bereiches um jede Fangstelle (z. B.  $[\text{Cl}_\square\text{S}_0]$ ) befinden, daß dagegen  $\text{Ag}_0^-$ -Ionen außerhalb solch eines Bezirkes für die Photochemie nicht in Frage kommen, dann ist auch  $(N_0)_M$  temperaturabhängig. Denn bei Temperaturerhöhung können diese Bereiche vergrößert werden, infolge größerer Beweglichkeit der  $\text{Ag}_0^-$ -Ionen, wodurch  $(N_0)_M = (N_A)_s$  anwächst. Durch diese Hypothese (Einführung der für die Photochemie entscheidenden Wirkungsbezirke) könnte also die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration für die Bestrahlungsabsorption erklärt werden.

$\beta$ ) Zeitlicher Verlauf des Aufbaus der Absorption: Aus den kinetischen Reaktionsgleichungen (R. 1) erhält man (ohne Vernachlässigung!):

$$\dot{n} = k_1 N_P N_S - k_2 n N_R - k_3 n [(N_F)_M - N_R + n] + k_4 (N_R - n - N_A) \quad (a)$$

$$\dot{N}_R = k_1 N_P N_S - k_2 n N_R \quad (b)$$

$$\dot{N}_A = k_5 [(N_0)_M - N_A] \cdot [N_R - n - N_A] - (k_6 N_A). \quad (c)$$

<sup>3a</sup>) Voraussetzung hierzu ist natürlich eine hinreichend große Bestrahlungsintensität, so daß die Rückbildung der Absorptionszentren nicht berücksichtigt werden muß.

$N_A$  ist stets positiv, wobei es für  $N_A \rightarrow (N_A)_s$  gegen Null abfällt. Daraus folgt: Der zeitliche Verlauf für  $N_A(t)$  wird durch eine monoton steigende Kurve, die einem Sättigungswert zustrebt, dargestellt.

Es soll hier nur der Fall behandelt werden, bei dem die Elektronenvorgänge sehr sehr schnell gegen die Ionenwanderung der  $\text{Ag}^+$ -Teilchen erfolgen. Ferner wird angenommen, daß sich  $N_S$  relativ (!!) nur sehr wenig ändert, so daß  $k_1 N_P N_S$  zeitlich nahezu konstant bleibt. Bedeutet nun: „ $\lambda_1$  = maßgebende Konstante für die Erreichung des kinetischen Gleichgewichts der Elektronenprozesse“, dann haben nach einer Zeit  $t \approx (3/\lambda_1)$  die Elektronenprozesse ihr kinetisches Gleichgewicht erreicht, während  $N_A$  noch nahezu Null ist<sup>57)</sup>.

Für Zeiten  $t > (3/\lambda_1)$  wird der zeitliche Verlauf der photochemischen Vorgänge im wesentlichen durch die langsamen Ionenvorgänge bestimmt, gemäß der Gl. (c). Die Größen  $N_R$ ,  $n$ ,  $N_A$  ändern sich hierbei so, daß das kinetische Gleichgewicht der Elektronenprozesse nicht gestört wird. Deshalb gilt für Zeiten  $t > (3/\lambda_1)$  für den zeitlichen Verlauf der photochemischen Vorgänge:

$$\begin{array}{|l|l|} \hline k_1 N_P N_S = k_2 n N_R & k_3 n [(N_F)_M - N_R + n] = k_4 (N_R - n - N_A) \\ \hline \end{array}$$

$$\dot{N}_A = k_5 [(N_0)_M - N_A] \cdot [N_R - n - N_A] - (k_6 N_A)$$

$\gamma$ ) Quantenausbeute: Für kleine Zeiten  $t$ , die  $> (3/\lambda_1)$ , jedoch sehr klein gegen die Bildungszeit  $t_{\text{Bildung}}$  zur Erreichung der Absorption sind, wächst  $N_A$  linear mit  $t$ ; also gilt dann:  $N_A = k_5 N_0 N_1 t$ ; hierbei müssen  $N_0$  und  $N_1$  während des Geltungsbereiches von  $t$ , also von  $t > (3/\lambda_1)$  bis  $t = \Delta t$  konstant sein.

Diese kleinen Zeiten  $t$  (wobei  $t > (3/\lambda_1)$  bis  $t = \Delta t$  gilt) werden zur Bestimmung der Quantenausbeute  $\eta$  benutzt. Hierzu wird angenommen:  $(N_R - n) \gg N_A$  für die betrachtete Absorption. Diese Bedingung könnte bei hohen Intensitäten erfüllt sein, sofern  $t \leq \Delta t$  ist. Man kann dann in  $(N_R - n - N_A)$  die Größe  $N_A$  weglassen. Es gilt dann:

$$\begin{array}{|l|l|} \hline k_1 N_P N_S = k_2 n N_R & k_3 n [(N_F)_M - N_R + n] = k_4 (N_R - n) \\ \hline \end{array}$$

$$N_A = k_5 (N_0)_M (N_R - n) t$$

Die Anzahl der absorbierten Lichtquanten  $\Delta N_P$  in der Zeit  $t$  ist proportional  $k_1 N_P N_S t$ . Die Zahl der entstandenen Absorptionszentren während der Zeit  $t$  ist  $\Delta N_A = N_A = k_5 (N_0)_M (N_R - n) t$ . Deshalb gilt für die Quantenausbeute  $\eta = (\Delta N_A / \Delta N_P)$  die Beziehung:

$$\eta = \text{prop} \frac{k_5 (N_0)_M (N_R - n) t}{k_1 N_P N_S t} = \text{prop} \frac{k_5 (N_0)_M (N_R - n)}{k_1 N_P N_S} \quad J = \text{prop } N_P$$

Wie ändert sich nun die Quantenausbeute  $\eta$  mit der Bestrahlungsintensität  $J$  ( $J = \text{prop } N_P$ )? Es gilt:  $N_1 = (N_R - n - N_A) \approx (N_R - n)$ . Man setzt:

$$N_F = (N_F)_M \cdot \varrho \quad \varrho = \text{neue Variable mit } \varrho \neq 0; 0 < \varrho \leq 1.$$

<sup>57)</sup> Dies bedeutet: die Ionenwanderung hat noch nicht begonnen für  $t \approx (3/\lambda_1)$ . Die Elektronenprozesse werden berechnet, indem man die Gl. (a) und (b) löst, wobei  $N_A$  und  $N_S$  zeitlich konstant bleiben.

Es ergibt sich dann:

$$N_1 = (N_F)_M (1 - \varrho) \quad n = (k_4/k_3) \left( \frac{1 - \varrho}{\varrho} \right) \quad N_R = \frac{1 - \varrho}{\varrho} [(N_F)_M \cdot \varrho + k_4/k_3]$$

$$k_1 N_P N_S = k_2 (k_4/k_3) \left( \frac{1 - \varrho}{\varrho} \right)^2 [(N_F)_M \cdot \varrho + k_4/k_3]$$

$$\eta = \text{prop} \frac{\varrho^2}{(1 - \varrho) [(N_F)_M \cdot \varrho + k_4/k_3]}.$$

Man erhält nun:  $\eta$  wächst monoton<sup>38)</sup> mit wachsendem  $\varrho$ ; dagegen fällt  $k_1 N_P N_S$  monoton<sup>38)</sup> mit wachsendem  $\varrho$ ; hieraus folgt aber: Die Quantenausbeute  $\eta$  wächst monoton mit fallender Intensität  $J$ .

**C. Beim 2. Modell<sup>39) 40)</sup> wird folgender Reaktionsmechanismus angenommen:**

Durch die Lichtquanten ( $N_P$ ) werden aus den Elektronenspendern ( $N_S$ ) Elektronen ( $n$ ) befreit, so daß man freie Elektronen ( $n$ ) und Restzentren ( $N_R$ ) erhält. Die Elektronen fallen in die leeren Fangstellen ( $N_F$ ), so daß die besetzten Fangstellen ( $N_1$ ) entstehen. Von einem Teil (nicht allen!) der Restzentren können die  $\text{Ag}\cdot$ -Ionen zu den  $N_1$ -Zentren wandern, an die sie (d. h. die  $\text{Ag}\cdot$ -Ionen) sich anlagern und so die Absorptionszentren  $N_A$  bilden. Es möge bedeuten:

$n'_S$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der Elektronenspender, von deren Resten je ein  $\text{Ag}\cdot$ -Ion zu einem  $N_1$ -Zentrum wegwandern kann,

$n_S$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der Elektronenspender, bei denen dies unmöglich ist,

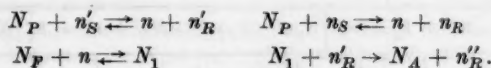
$n'_R$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der Reste, von denen ein  $\text{Ag}\cdot$ -Ion zu einem  $N_1$ -Zentrum wandern kann,

$n_R$  = Zahl (pro  $\text{cm}^3$ ) der Reste, bei denen dies unmöglich ist.

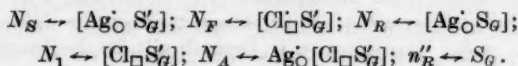
Es gilt somit:

$$N_S = n'_S + n_S \quad N_R = n'_R + n_R.$$

Man hat also folgende Reaktionen:



Beispielsweise könnten einander entsprechen:



Die Rückbildung der Absorptionszentren soll als unbedeutend vernachlässigt werden, was in  $\text{AgCl}$  bei den benutzten Intensitäten auch der Fall

<sup>38)</sup> Die Funktionen  $y = \left( \frac{1-x}{x} \right)^2 \cdot (\alpha x + \beta)$  und  $y = \frac{x^2}{(1-x)(\alpha x + \beta)}$  mit  $(\alpha, \beta) > 0$  haben im Bereich  $0 < x < 1$  keinen Extremwert. Hieraus folgt ihr monotoner Verlauf im Bereich  $0 < x < 1$ . Nun ist es weiterhin ein leichtes zu zeigen, ob sie monoton fallen oder monoton steigend sind.

<sup>39)</sup> Dieses 2. Modell hat gewisse Ähnlichkeiten mit dem von O. Stasiw<sup>40)</sup> zur Deutung der Vorgänge in  $\text{AgBr}$  benutzten Reaktionsmechanismus.

<sup>40)</sup> O. Stasiw, Z. Physik **134**, 106 (1952).



war. Die kinetischen Gleichungen lauten dann bei diesem Reaktionssystem:

$\dot{n}'_S = -k_1 N_P n'_S + k_2 n n'_R$	$\dot{n}_S = -k_1 N_P n_S + k_2 n n_R$	(R. 2)
$\dot{n}'_R = k_1 N_P n'_S - k_2 n n'_R - k_3 N_1 n'_R$	$\dot{n}_R = k_1 N_P n_S - k_2 n n_R$	
$\dot{n} = k_1 N_P (n_S + n'_S) - k_2 n (n_R + n'_R) - k_3 n N_F + k_4 N_1$		
$\dot{N}_1 = k_3 n N_F - k_4 N_1 - k_5 N_1 n'_R$		
$\dot{N}_F = -k_3 n N_F + k_4 N_1$	$\dot{N}_A = k_5 N_1 n'_R$ <sup>41)</sup>	

Aus diesen kinetischen Reaktionsgleichungen erhält man nun:

$$\dot{n} = \dot{N}_F - (\dot{n}_S + \dot{n}'_S); \quad \dot{N}_1 = -\dot{N}_F - \dot{N}_A; \quad \dot{n}'_R = -\dot{n}'_S - \dot{N}_A; \quad \dot{n}_R = -\dot{n}_S.$$

Im Zeitpunkt  $t = 0$  wird die Bestrahlung eingeschaltet; hierfür ( $t = 0$ ) gilt dann:

$$n_S = (n_S)_M; \quad n'_S = (n'_S)_M; \quad (N_S)_M = (n_S)_M + (n'_S)_M \\ N_F = (N_F)_M; \quad n_R = n'_R = 0; \quad n = 0; \quad N_1 = 0; \quad N_A = 0.$$

Hierbei sind  $(n_S)_M$ ,  $(n'_S)_M$ ,  $(N_F)_M$  die maximalen Werte von  $n_S$ ,  $n'_S$ ,  $N_F$ .

a) Diskussion der Sättigung: Für die Sättigungswerte (Index  $s$ ) gilt:

$$(\dot{N}_A)_s = (\dot{N}_F)_s = (\dot{N}_1)_s = (\dot{n})_s = (\dot{n}'_R)_s = (\dot{n}_R)_s = (\dot{n}'_S)_s = (\dot{n}_S)_s = 0.$$

Aus  $(\dot{N}_A)_s = 0$  folgt  $(n'_R)_s \cdot (N_1)_s = 0$  (Rekombination wird vernachlässigt!). Es gibt nun zwei Möglichkeiten:

1.  $(N_1)_s = 0$ : Dies führt zu  $(n)_s \cdot (N_F)_s = 0$ . Daraus folgt aber  $(N_F)_s = 0$  <sup>42)</sup>, so daß man erhält:  $(N_A)_s = (N_F)_M$ . Dies bedeutet aber: Die Sättigung ist erreicht, wenn alle Fangstellen in Absorptionszentren umgewandelt sind. Der Wert  $(N_F)_M$  ist jedoch bei  $-160^\circ\text{C}$  unabhängig von der Temperatur. Deshalb müßte die Sättigung der Absorption unabhängig von der Temperatur sein, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist.

2.  $(n'_R)_s = 0$ : Wenn stets  $n'_R(t) = N_R(t)$ , also  $n_R(t) \equiv n_s(t) \equiv 0$  wäre, dann erhielte man  $(N_S)_s = 0$ . Dies ist aber unmöglich, weil die Elektronenspender (= Absorptionszentren der Zusatzabsorption) niemals restlos im AgCl verbraucht werden. Deshalb muß stets  $(n'_R)_s < (N_R)_s$ , also  $(n_R)_s \neq 0$  gelten.

$(n'_R)_s = 0$  ergibt:  $(n'_S)_s = 0$ . Wegen der Bedingung  $n'_R = (n'_S)_M - n'_S - N_A$  muß daher gelten:  $(N_A)_s = (n'_S)_M$ . Hierbei ist noch wesentlich die Bedingung:  $(n'_S)_M \leq (N_F)_M$ .

Der Wert  $(n'_S)_M$  kann nun durchaus temperaturabhängig sein. Denn  $(n'_S)_M$  kann gedeutet werden als die Zahl der Spender (z. B.  $[\text{Ag}^+ \text{O}^- \text{S}'_G]$ ), welche

<sup>41)</sup> Statt  $k_5 N_1 n'_R$  könnte es korrekter heißen:  $k'_5 \cdot N_1 \cdot \frac{n'_R}{[(N_F)_M - N_A]}$ , wobei dann aber  $(n'_S)_M \leq (N_F)_M$  gelten müßte. Jedoch hat diese Modifikation keinen Einfluß auf die abgeleiteten Resultate.

<sup>42)</sup>  $(n)_s = 0$  ist unmöglich, weil dann  $(N_S)_s = 0$  gelten müßte, was aber nie der Fall ist.

sich innerhalb eines gewissen Bereiches um die Fangstellen (z. B.  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ ) befinden und von deren Resten (z. B.  $[\text{Ag}_\square\text{S}_G]$ ) die  $\text{Ag}_\square$ -Ionen zu den besetzten Fangstellen (z. B.  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ ) hinwandern können. Dagegen  $(n_s)_M = (N_s)_M - (n'_s)_M$  ist die Zahl der Spender, die außerhalb dieser wirksamen Bereiche sich befinden und von denen keine  $\text{Ag}_\square$ -Ionen zu den  $N_1$ -Zentren gelangen können. Bei Temperaturerhöhung können diese photochemisch wirksamen Bereiche vergrößert werden, infolge größerer Beweglichkeit der  $\text{Ag}_\square$ -Ionen, wodurch  $(n'_s)_M = (N_A)_s$  ansteigt. So könnte die Temperaturerhöhung der Bestrahlungsabsorption erklärt werden.

$\beta$ ) Diese Hypothese der photochemischen entscheidenden Bereiche kann an einem Beispiel plausibel gemacht werden. In einem Mischkristall  $\text{AgCl} + 0,01 \text{ Mol-}\% \text{ Ag}_2\text{S}$  seien etwa 90%  $[\text{Ag}_\square\text{S}_G]$  und 10%  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$  Komplexe vorhanden. Dann gibt es etwa  $2 \cdot 10^{18}$   $[\text{Ag}_\square\text{S}_G]$  und etwa  $2,35 \cdot 10^{17}$   $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$  Komplexe in  $1 \text{ cm}^3$  Kristall bei  $-180^\circ \text{ C}$ . Der mittlere Abstand zweier nächstbenachbarter  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$  Assoziate beträgt etwa  $(29 \cdot d)$  ( $d = \text{Gitterkonstante}$ ). Um jedes  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$  Assoziat kann man nun einen Bereich schlagen; der Einfachheit halber wird solch ein Bereich als Würfel angenommen. Es möge nun bedeuten:

$a$  = Kantenlänge eines solchen Würfels mit dem Mittelpunkt in einem  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ -Zentrum;

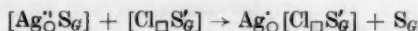
$m$  = mittlere Zahl der  $[\text{Ag}_\square\text{S}_G]$ -Komplexe, die sich im Würfel der Kantenlänge  $a$  um solch ein  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ -Assoziat befinden.

$$\text{Dann ergibt sich: } m = \frac{9}{10} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \cdot (a/d)^3.$$

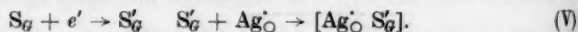
$a$	$29 d$	$14 d$	$10 d$	$8 d$	$6 d$	$5 d$	$4 d$
$m$	9	1,0	0,36	0,2	0,08	0,05	0,023

Je kleiner der Bereich angenommen wird, desto weniger  $[\text{Ag}_\square\text{S}_G]$  Komplexe befinden sich in ihm.

Der Bildung der Absorptionszentren, gemäß



können nun folgende Vorgänge entgegenwirken:



Dies bedeutet aber: das von einem  $[\text{Ag}_\square\text{S}_G]$ -Rest weggewanderte  $\text{Ag}_\square$ -Ion, kann von dem übriggebliebenen  $\text{S}_G'$ -Ion, das zuvor ein Elektron eingefangen hat, wieder angezogen werden, bevor es ein  $\text{Ag}_\square[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ -Zentrum bildet. Dies wird vor allem dann der Fall sein, wenn das  $\text{S}_G'$ -Ion weit entfernt ist von dem nächsten  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ -Zentrum. Deshalb wird durch diese Prozesse (V), die Annahme gestützt, daß nur solche  $[\text{Ag}_\square\text{S}_G]$ -Reste für die Bildung von Absorptionszentren in Frage kommen, die sich innerhalb eines bestimmten Bereiches um die  $[\text{Cl}_\square\text{S}_G]$ -Zentren befinden.

γ) Zeitlicher Verlauf der Absorption; Quantenausbeute. Aus den kinetischen Gleichungen (R. 2) erhält man (ohne Vernachlässigung!):

$\dot{n} = k_1 N_P N_S - k_2 n [(N_S)_M - N_S - N_A] - k_3 n \{(N_F)_M - [(N_S)_M - N_S] + n\} + k_4 \{(N_S)_M - N_S - n - N_A\}$	
$\dot{n}_S = -k_1 N_P n_S + k_2 n [(n_S)_M - n_S]$	$\dot{n}'_S = -k_1 N_P n'_S + k_2 n [(n'_S)_M - n'_S - N_A]$
$\dot{N}_A = k_5 [(n'_S)_M - n'_S - N_A] \cdot [(N_S)_M - N_S - n - N_A]$	

$\dot{N}_A$  ist stets positiv und strebt hierbei gegen Null. Deshalb muß der zeitliche Verlauf für  $N_A$  eine zeitlich monoton ansteigende Kurve, die einem Sättigungswert zustrebt, ergeben.

Es wird nun vorausgesetzt, daß die Elektronenprozesse sehr sehr rasch gegen die Ionenvorgänge verlaufen. Ist nun: „ $\lambda_1$  = maßgebende Konstante für den Ablauf der Elektronenvorgänge“, dann sind innerhalb einer Zeit  $t \approx (3/\lambda_1)$  die Elektronenprozesse im kinetischen Gleichgewicht, während die Ionenvorgänge kaum begonnen haben.

Für Zeiten  $t > (3/\lambda_1)$  gilt dann:

$k_1 N_P n_S = k_2 n [(n_S)_M - n_S]$	$k_1 N_P n'_S = k_2 n [(n'_S)_M - n'_S - N_A]$
$k_3 n \{(N_F)_M - [(N_S)_M - N_S] + n\} = k_4 \{(N_S)_M - N_S - n - N_A\}$	
$\dot{N}_A = k_5 [(n'_S)_M - n'_S - N_A] \cdot [(N_S)_M - N_S - n - N_A]$	

Für Zeiten  $t$ , die  $>(3/\lambda_1)$  jedoch sehr klein gegen die Zeit  $t_{\text{Bildung}}$  zur Erreichung der Sättigung sind, wächst  $N_A$  linear mit  $t$  an. Diese kleinen Zeiten  $t$  werden zur Bestimmung der Quantenausbeute benutzt.

Die Quantenausbeute wurde bestimmt für den Spezialfall:

$$[(n'_S)_M - n'_S] \gg N_A \text{ sowie } \{[(N_S)_M - N_S] - n\} \gg N_A$$

soll gelten für diese kleinen Zeiten  $t$  mit:  $(3/\lambda_1) < t < \Delta t$ .

Ferner gilt noch:  $(n'_S)_M = \alpha \cdot (N_S)_M$ ,  $\alpha < 1$ ,  $\alpha$  = temperaturabhängig. In diesem Spezialfall ergibt sich: Die Quantenausbeute  $\eta$  fällt monoton mit wachsender Bestrahlungsintensität  $J$ .

#### D. Als gemeinsames Resultat der beiden Modelle erhält man:

- Der zeitliche Aufbau der Photochemie ergibt monoton ansteigende Kurven, die einem Sättigungswert zustreben.
- Die Quantenausbeute fällt bei gewissen Spezialfällen mit steigender Bestrahlungsstärke.
- Die Sättigungswerte der Photochemie sind unabhängig von der Bestrahlungsintensität.
- Das Anwachsen der Sättigungswerte der Absorption bei Erhöhung der Bestrahlungstemperatur kann durch folgende Hypothese erklärt werden: Um jede Elektronenfangstelle wird ein bestimmter Bereich angenommen,

innerhalb dessen sich ein  $\text{Ag}_\text{O}^-$ -Ion befinden muß, um zu der besetzten Fangstelle gelangen zu können.  $\text{Ag}_\text{O}^-$ -Ionen, die außerhalb solch eines Bezirkes sich befinden, kommen zur Photochemie nicht in Frage. Bei Temperaturerhöhung können diese Bereiche vergrößert werden, infolge größerer Beweglichkeit der  $\text{Ag}_\text{O}^-$ -Ionen. Die Einführung solcher Wirkungsbezirke wurde an einem Beispiel plausibel gemacht.

Diese beiden Modelle enthalten noch recht starke Vereinfachungen. In Wirklichkeit entstehen noch andere Arten von Absorptionszentren. Hierbei könnten sich die verschiedenen Absorptionszentren ineinander umwandeln während der Bestrahlung. Die kinetischen Reaktionsgleichungen sind für solche komplexen Vorgänge derart verwickelt und unübersichtlich, so daß man nicht viel hieraus ersehen kann. Es wäre eventuell möglich, daß während der Bestrahlung eine Bande auf Kosten der anderen aufgebaut wird. Ferner könnten dann die Sättigungswerte für die einzelnen Banden von der Bestrahlungsintensität abhängig werden.

Bei höheren Temperaturen werden die Vorgänge noch weiter kompliziert, denn dann spielt auch die Bewegung der  $\text{Cl}_\text{O}^-$ -Assoziante eine entscheidende Rolle für die photochemischen Prozesse. Jedoch wird es dann außerordentlich schwierig, diese Vorgänge durch reaktionskinetische Gleichungen zu erfassen.

Herrn Prof. O. Stasiw danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für zahlreiche Diskussionen.

Berlin, Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1956.

Photo

Das  
bauten  
mit sic  
Silberk  
zeugt,  
Wellen  
Bänder  
wohl al  
ab. Die  
mit Sc  
auch z  
Sensibi

Es  
bau v  
eine A  
Sensib  
Reakti  
Versuc  
mit S  
eine M  
eine w  
wenn  
Weise  
war e  
daß s

1)  
2)  
3)  
4)  
5)  
6)  
7)  
8)

# Photochemie in sensibilisierten Silberhalogenidkristallen

Von Christian Volke

Mit 22 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Das Verhalten von Silberhalogenidkristallen mit atomardispers eingebauten zweiwertigen Schwefel-, Selen- und Telluranionen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht wurde untersucht. Bei Zimmertemperatur entsteht Silberkolloid (§ 3a). Bei tiefen Temperaturen werden Absorptionsbanden erzeugt, die für jede Kristallzusammensetzung bei einer charakteristischen Wellenlänge liegen (§ 3b). Die Quantenausbeute für die Entstehung dieser Banden hängt nicht von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes (§ 4), wohl aber von der Temperatur (§ 5) und der Vorgeschichte (§ 6) der Kristalle ab. Die Modellvorstellungen, die Stasiw auf Grund von Versuchen an Kristallen mit Schwefelzusatz entwickelte, müssen etwas modifiziert werden, damit sie auch zur Erklärung der vorliegenden Versuche mit anderen zweiwertigen Sensibilisatoren angewendet werden können (§ 8).

## § 1. Einleitung

Es ist schon lange bekannt<sup>1)</sup>, daß Silberhalogenidkristalle durch den Einbau von  $\text{Ag}_2\text{S}$  sensibilisiert werden können. Der Zusatz bewirkt einerseits eine Ausdehnung des Absorptionsspektrums nach längeren Wellen (optische Sensibilisierung), andererseits dient er zur Stabilisierung der photochemischen Reaktionsprodukte<sup>2)</sup> (chemische Sensibilisierung). Auf Grund verschiedener Versuche über die Photochemie in Silberchlorid- und Silberbromidkristallen mit Silbersulfidzusatz bei tiefen Temperaturen<sup>3)</sup><sup>4)</sup><sup>5)</sup> wurde von Stasiw<sup>6)</sup> eine Modellvorstellung entwickelt, in welcher die eingebauten Schwefelionen eine wichtige Rolle spielen. Dieses Modell müßte auch dann noch funktionieren, wenn man an Stelle des Schwefels andere zweiwertige Anionen in gleicher Weise in das Kristallgitter einbaut. Das Ziel einer vorangegangenen Arbeit<sup>7)</sup><sup>8)</sup> war es, solche zweiwertigen Anionen zu finden. Dabei wurde festgestellt, daß sich die zugeetzten Schwefelionen atomardispers ins Kristallgitter ein-

<sup>1)</sup> O. Stasiw u. J. Teltow, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. S. 93, 100 (1941).

<sup>2)</sup> H. Pick u. R. W. Pohl, Z. Naturforschg. 6a, 360 (1951).

<sup>3)</sup> O. Stasiw, Z. Physik 130, 39 (1951).

<sup>4)</sup> O. Stasiw, Z. Elektrochem. 56, 749 (1952).

<sup>5)</sup> E. Schöne, Z. Physik 136, 52 (1953).

<sup>6)</sup> O. Stasiw, Z. Physik 134, 106 (1952).

<sup>7)</sup> C. Volke, Z. Physik 138, 623 (1954).

<sup>8)</sup> Im folgenden zitiert als (I).

bauen und daß sich in der gleichen Weise Selen- und Tellurionen in AgBr-Kristalle, und Selenionen in AgCl-Kristalle einbauen lassen. Alle fünf auf diese Weise entstehenden Mischkristallsorten sind lichtempfindlich. Dadurch hat man die Möglichkeit, die bestehenden Modellvorstellungen zu prüfen und die Wirkungsweise des Sensibilisators auf breiterer Grundlage zu untersuchen, als es bei Verwendung eines einzigen Zusatzes möglich ist.

Die Messungen von Stasiw und Teltow<sup>1)</sup> sowie von Stasiw<sup>2)</sup> an AgBr-Ag<sub>2</sub>S-Kristallen wurden deshalb ergänzt durch solche an AgBr-Kristallen mit Ag<sub>2</sub>Se- und Ag<sub>2</sub>Te-Zusatz, diejenigen von Schöne<sup>3)</sup> und Scholz<sup>4)</sup> an AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Kristallen durch solche an AgCl-Kristallen mit Ag<sub>2</sub>Se-Zusatz. Durch Vergleich der Ergebnisse dieser qualitativen Untersuchungen kann festgestellt werden, am Aufbau welcher photochemischen Reaktionsprodukte die Fremdionen direkt beteiligt sind und an welchen nicht. Weitere Aufschlüsse können jedoch erst durch quantitative Messungen gewonnen werden. Deshalb wird bei allen weiteren Versuchen die Quantenausbeute für die Erzeugung einer bestimmten Zentrensorte ermittelt. Aus ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes lassen sich Rückschlüsse ziehen auf den Mechanismus, der das Photoelektron liefert (§ 4d). Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute (§ 5) sowie ihre Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Kristalle (§ 6) lassen dagegen Schlüsse zu auf die Ionenprozesse, die sich im Anschluß an den Einfang des Photoelektrons abspielen.

## § 2. Vorbetrachtungen

### a) Über den Nichtgleichgewichtszustand der Mischkristalle

Über die Herstellung und Vorbehandlung der untersuchten Mischkristalle wurde bereits ausführlich in (I) berichtet. Hier sollen deshalb nur noch einige Bemerkungen nachgetragen werden über den Zustand, in welchem sich die Kristalle befinden, wenn sie unmittelbar nach dem Abschrecken von 400° C auf Raumtemperatur weiter bis auf -180° C abgekühlt worden sind; denn in diesem Zustand wurden sie im allgemeinen untersucht.

Die verwendeten Zusätze sind in dem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,03 Mol-% nur bei hohen Temperaturen in AgBr- und AgCl-Kristallen löslich<sup>10)</sup>. In diesem Falle ist die Absorptionskonstante in dem Spektralbereich, wo zusatzfreie Kristalle nicht absorbieren, proportional der Konzentration der zugesetzten Fremdanionen, wie Stasiw<sup>11)</sup> an AgBr-Kristallen mit Ag<sub>2</sub>S-Zusatz nachwies. Wenn sich nun während des Abschreckens ein Teil des Zusatzes ausscheiden würde, dann wäre dieser Bruchteil bei Kristallen, die höhere Konzentrationen des Zusatzes enthalten, größer als bei solchen mit kleinen Zusatzkonzentrationen. Blicke dagegen der gesamte Zusatz im Kristallgitter eingebaut, so müßte die Zusatzabsorption der Kristalle auch nach dem Abschrecken noch proportional der Konzentration der zugesetzten Fremdionen sein. Versuche zeigen nun, daß letzteres der Fall ist. In Abb. 1 und 2 sind zwei Beispiele für dieses Verhalten angeführt. Das Beersche Gesetz ist hier erfüllt.

<sup>9)</sup> A. Scholz, Z. Physik **137**, 207 (1954).

<sup>10)</sup> J. Teltow, Z. physik. Chem. **195**, 213 (1950).

<sup>11)</sup> O. Stasiw, Ann. Physik (VI) **5**, 151 (1949).



Wie in (I) gezeigt wurde, wird die scharfe Absorptionsbande, die bei tiefen Temperaturen in  $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Kristallen bei  $473 \text{ m}\mu$  und in  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{Te}$ -Kristallen bei  $543 \text{ m}\mu$  liegt, durch atomardispers auf Gitterplätzen eingebaute Se- bzw. Te-Ionen hervorgerufen. Die entsprechenden Banden treten auch in den anderen hier untersuchten Mischkristallen auf.

Lagerung der Mischkristalle bei Zimmertemperatur bewirkt bei Kristallen mit Schwefel- und Selenzusatz eine Assoziation der atomardispers eingebauten Fremdanionen  $\text{S}_6^{2-}$  und  $\text{Se}_6^{2-}$  mit den positiv geladenen Störstellen  $\text{Ag}_\square^+$  (Silberionen auf Zwischengitterplatz) und  $\text{Br}_\square^+$  bzw.  $\text{Cl}_\square^+$  (Halogenionenlücken). Die entstehenden Assoziate  $\text{Ag}_\square^+\text{S}_6^{2-}$  und  $\text{S}_6^{2-}\text{Br}_\square^+$  absorbieren kurzwelliger als die Kante der Eigenabsorption<sup>12)</sup>. Die Höhe der Bande in der Zusatzabsorption nimmt deshalb durch Lagerung bei Zimmertemperatur ab. Ihre Abbaugeschwindigkeit, d. h. die Assoziationsgeschwindigkeit der Fremdanionen auf Gitterplatz mit den genannten Störstellen, ist für alle Kristalle, die aus derselben Schmelze stammen, die gleiche, kann aber für gleich behandelte und zusammengesetzte Kristalle aus anderen Schmelzen sehr verschieden davon sein. Sie wird also offensichtlich von Verunreinigungen, deren Konzentration kleiner als  $10^{-4}$  ist, stark beeinflusst.

Wegen ihres größeren Raumbedarfes bauen sich Te-Ionen in  $\text{AgCl}$  nicht ein, während sie in  $\text{AgBr}$  noch eingebaut werden können. Bei Lagerung von  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{Te}$ -Kristallen assoziieren die Störstellen jedoch zu Komplexen, die langwelliger absorbieren ( $590$  und  $630 \text{ m}\mu$ ) als die atomardispers eingebauten Fremdanionen. Dieser Prozeß geht viel langsamer vonstatten als die Assoziation in schwefel- und selenhaltigen Kristallen, kann aber durch Erwär-

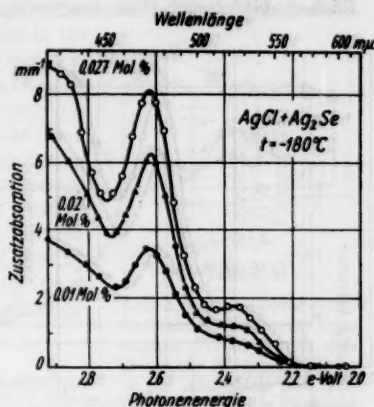


Abb. 1. Zusatzabsorption von drei  $\text{AgCl}$ -Kristallen mit  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Zusatz bei  $-180^\circ\text{C}$  gemessen. Die Konzentration des Zusatzes beträgt 0,01; 0,02 und 0,027 Mol-%.

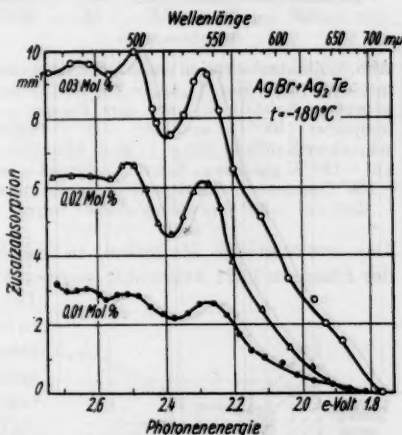


Abb. 2. Zusatzabsorption von drei  $\text{AgBr}$ -Kristallen mit  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -Zusatz bei  $-180^\circ\text{C}$ . Die Konzentration des Zusatzes beträgt 0,01; 0,02 und 0,03 Mol-%. (Der Kristall mit 0,03 Mol-%-Zusatz war schlecht abgeschreckt worden, daher ist die Absorption für  $\lambda > 570 \text{ m}\mu$  etwas zu hoch, vgl. Abb. 3)

<sup>12)</sup> O. Stasiw, Z. Physik 127, 522 (1950).

mung beschleunigt werden. Bei nicht getemperten Kristallen, die also von vornherein kaum isolierte  $\text{Te}_G^-$ -Ionen enthalten aber dafür mehr innere Oberflächen, bilden sich diese langwellig absorbierenden Zentren in gleicher Weise

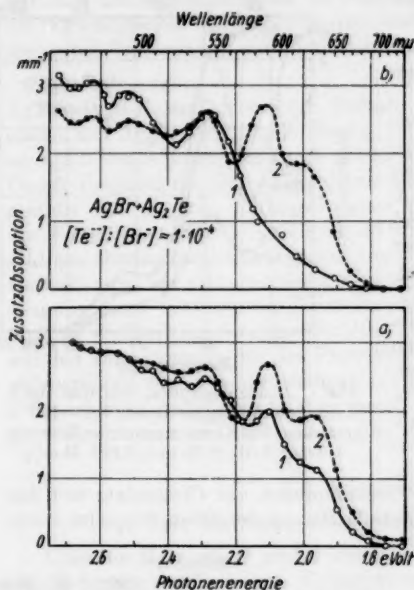


Abb. 3. Zusatzabsorption eines AgBr-Kristalles mit etwa 0,01 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -Zusatz. a) nur gepreßter Kristall, b) nach dem Pressen getemperter ( $400^\circ\text{C}$ ) und auf  $+20^\circ\text{C}$  abgeschreckter Kristall. Kurve 1: nach Abkühlung auf  $-180^\circ\text{C}$  gemessen, Kurve 2: ebenfalls bei  $-180^\circ\text{C}$  gemessen, nachdem die Kristalle kurze Zeit auf  $+90^\circ\text{C}$  erwärmt worden waren

Das evakuierbare Meßgefäß, in welchem der Kristall auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt werden kann, wurde jedoch etwas umgebaut.

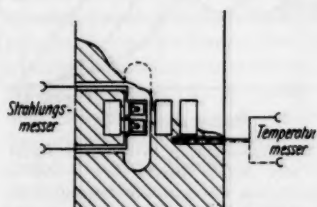


Abb. 4. Thermosäule zur Strahlungsmessung. (Größe der Fenster  $2 \times 4 \text{ mm}^2$ )

(Abb. 3). Hier handelt es sich wahrscheinlich um keinen Volumeneffekt, sondern um Ausscheidung bzw. Bildung von Zentren an inneren Oberflächen.

Die Untersuchung des Absorptionsspektrums der unbelichteten Kristalle führte zu der Erkenntnis (I), daß sich diese in einem Nichtgleichgewichtszustand befinden. Die Störstellen besitzen bei Zimmertemperatur noch eine gewisse Beweglichkeit, so daß dieser Nichtgleichgewichtszustand hier instabil ist. Der Kristall strebt einem neuen Gleichgewicht zu, indem er eine kontinuierliche Folge von Nichtgleichgewichtszuständen durchläuft. Durch Abkühlen auf tiefe Temperaturen kann man die Beweglichkeit der Störstellen soweit vermindern, daß man einen beliebigen dieser Nichtgleichgewichtszustände praktisch fixieren und dann den Kristall in diesem Zustand untersuchen kann.

#### b) Über die Messung der Bestrahlungsstärke

Zur Untersuchung des Absorptionsspektrums wurde die gleiche Apparatur wie in (I) verwendet. Der Kristallhalter besitzt jetzt vier Durchbrüche. Zwei von ihnen sind für die Durchstrahlung des zu untersuchenden Kristalls bestimmt, vor einem anderen liegt der Vergleichskristall ( $\text{AgCl}$  oder  $\text{AgBr}$  ohne Zusatz). In das vierte Fenster ist eine kleine Thermosäule eingebaut (Abb. 4). Dieses Fenster kann ebenso wie die anderen drei durch Verschieben des ganzen Meßgefäßes auf einem Schlitten wahlweise in den Strahlengang gebracht werden. So ist es möglich, die Bestrah-

lungstärke unmittelbar am Ort der Kristalle zu messen. Um zu vermeiden, daß Streulicht auf die Kristalle fällt, konnten diese durch magnetisch gesteuerte Klappen verdeckt werden. Die Empfindlichkeit des Strahlungsmessers betrug etwa  $2 \cdot 10^{-3}$  Watt/cm<sup>2</sup>/Skt. Sie reichte für den vorliegenden Fall aus, da die Kristalle mit dem intensiven Licht einer Quecksilber- oder Xenonhöchstdrucklampe bestrahlt wurden, aus welchem durch Metallinterferenzfilter eine bestimmte Linie bzw. ein schmaler Frequenzbereich ausgesondert wurde. Die Empfindlichkeit des Strahlungsmessers hängt vom Druck im Meßgefäß ab. Zur Kontrolle des Vakuums diente deshalb ein eingebautes Wärmeleitungsvakuummeter (Abb. 5). Der Empfindlichkeitsbereich dieser Anordnung liegt gerade da, wo die Anzeige des Strahlungsmessers stark druckabhängig ist.

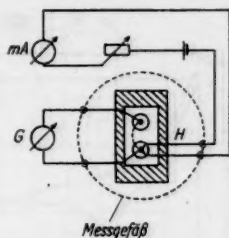


Abb. 5. Vakuummeter (schematisch). Wird ein konstanter Strom durch den Heizdraht *H* geschickt, so ist der Ausschlag des Galvanometers *G* eine Funktion des Druckes im Meßgefäß. Die zweite Lötstelle verhindert, daß die Temperaturdifferenz zwischen Meßgefäß und Außenraum mit angezeigt wird

### § 3. Die Absorptionsbanden der photochemischen Reaktionsprodukte

#### a) Bei Zimmertemperatur

Stasiw und Teltow<sup>1)</sup> untersuchten die Photochemie in AgBr- und AgCl-Kristallen mit Ag<sub>2</sub>S-Zusatz bei Zimmertemperatur. Sie fanden, daß sich bei Einstrahlung in das Gebiet der Zusatzabsorption eine breite Absorptionsbande (Halbwertsbreite 1 eV) im sichtbaren Teil des Spektrums aufbaut. Sie wird durch kolloidales Silber verursacht.

Das gleiche Verhalten zeigen auch die Kristalle, in die an Stelle des Schwefels Selen oder Tellur eingebaut worden ist. Abb. 6 zeigt das Absorp-

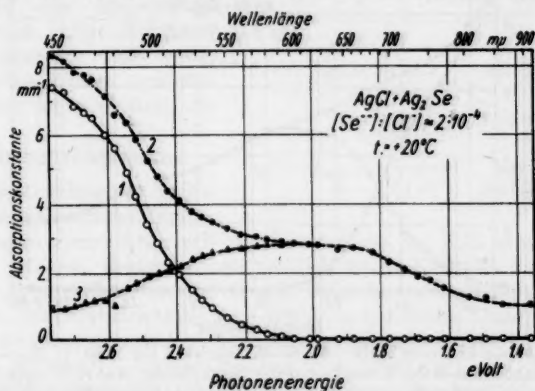


Abb. 6. Photochemie in einem AgCl-Ag<sub>2</sub>Se-Mischkristall bei +20° C. Kurve 1: Zusatzabsorption des abgescreckten Kristalls vor der Bestrahlung, Kurve 2: Nach der Bestrahlung (3 sec; 546 mμ;  $1,8 \cdot 10^{17}$  Photonen/cm<sup>2</sup> · sec), Kurve 3: Kolloidbande (Differenz 2-1)

tionsspektrum eines  $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Kristalls bei  $+20^\circ\text{C}$  vor und nach der Belichtung. Die Differenz der beiden Kurven 1 und 2 liefert die aufgebaute breite Absorptionsbande des Silberkolloids. Ähnliche Versuche mit  $\text{AgBr}$ ,

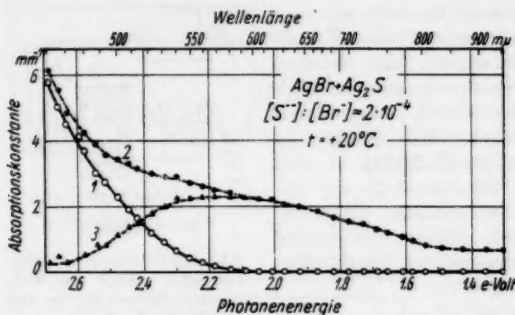


Abb. 7. Photochemie in einem  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristall bei  $+20^\circ\text{C}$ . Kurve 1: Zusatzabsorption des abgeschreckten Kristalls vor der Bestrahlung, Kurve 2: nach der Bestrahlung (13 sec,  $492\text{ m}\mu$ ,  $0,4 \cdot 10^{17}$  Photonen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ , Kurve 3: Kolloidbande (Differenz 2-1)

den<sup>13)</sup>. Die unsymmetrische Form der Kolloidbande in Abb. 8 kann damit ohne weiteres erklärt werden. Auch ist nicht zu erwarten, daß die Banden bei allen Versuchen bei derselben Wellenlänge auftreten.

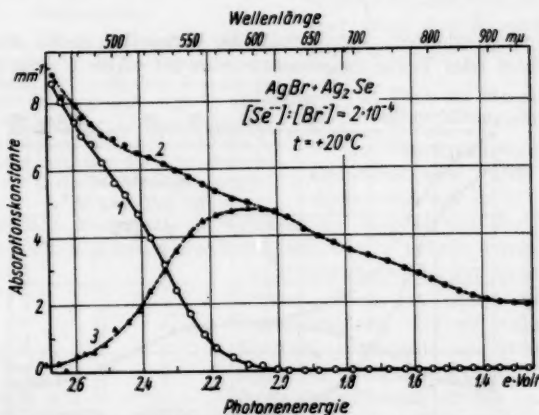


Abb. 8. Photochemie in einem  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristall bei  $+20^\circ\text{C}$ . Kurve 1: Zusatzabsorption des abgeschreckten Kristalls vor der Bestrahlung, Kurve 2: nach Bestrahlung bis zur Sättigung (5 min;  $436\text{ m}\mu$ ;  $0,6 \cdot 10^{17}$  Photonen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ), Kurve 3: Kolloidbande (Differenz 2-1)

<sup>13)</sup> M. Savostianova, C. R. Acad. Sc. URSS S. 228 (1934).

<sup>14)</sup> R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik 77, 421 (1932).

Tal  
versch

Abb.  
absorpt  
(5 sec)

D  
führe  
an de  
selbe  
merk  
Tellu  
spek  
findl  
nach  
als S

M  
Ag<sub>2</sub>  
ratu  
mer  
nac  
wur  
die  
zug  
Ag

Tab. 1 gibt einen Überblick über die Lagen und Halbwertsbreiten der in verschiedenen Kristallen erzeugten Kolloidbanden.

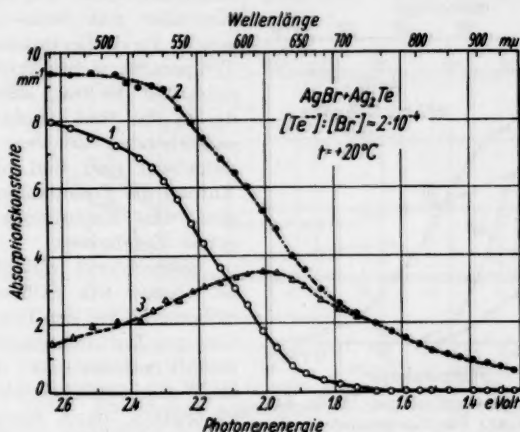


Abb. 9. Photochemie in einem AgBr-Ag<sub>2</sub>Te-Mischkristall bei +20° C. Kurve 1: Zusatzabsorption des abgeschreckten Kristalls vor der Bestrahlung, Kurve 2: nach Bestrahlung (5 sec; 492 mμ;  $0,6 \cdot 10^{17}$  Photonen/cm<sup>2</sup> · sec), Kurve 3: Kolloidbande (Differenz 2-1)

Die bei Zimmertemperatur durch Belichtung ausgelösten Reaktionen führen also unabhängig von der Art des Zusatzes zum selben Endprodukt, an dessen Aufbau die Fremdionen selbst nicht beteiligt sind. Bemerkenswert ist noch, daß der Tellurzusatz das Absorptionsspektrum und damit den Empfindlichkeitsbereich viel weiter nach längeren Wellen ausdehnt als Selen oder Schwefel (Abb. 10).

#### b) Bei tiefen Temperaturen

Durch Bestrahlung von AgBr-Ag<sub>2</sub>S-Kristallen bei tiefer Temperatur gelang es zuerst Stasiw<sup>15)</sup>, das Vorstadium der Kolloidbildung experimentell zu erfassen. Bestrahlt man nämlich solche Kristalle, die unmittelbar nach dem Abschrecken von 400°C auf Raumtemperatur weiter abgekühlt wurden, bei Temperaturen tiefer als -120°C, so entstehen Absorptionsbanden, die auf Grund ihres thermischen und optischen Verhaltens molekularen Zentren zugeordnet wurden<sup>6)</sup>. Untersuchungen von Schöne<sup>5)</sup> und Scholz<sup>9)</sup> an AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Mischkristallen führten zu ähnlichen Ergebnissen. Nun wissen

Tabelle 1  
Lage und Halbwertsbreite der Kolloidbanden

	S	Se	Te
AgBr	$\lambda_{\max} = 560 \text{ m}\mu$ $620 \text{ m}\mu^{15)}$ $H = 0,82 \text{ eV}^c$ $1,03 \text{ eV}^{15)}$	590 mμ  0,85 eV	645 mμ <sup>16)</sup> 625 mμ <sup>17)</sup>  0,83 eV <sup>16)</sup> 0,85 eV <sup>17)</sup>
AgCl	$\lambda_{\max} = 520 \text{ m}\mu^{15)}$ $H = 1,09 \text{ eV}^{15)}$	600 mμ 1,04 eV	

<sup>15)</sup> Werte von Stasiw und Teltow<sup>1)</sup>, nicht nachgetemperte Kristalle.

<sup>16)</sup> Kristall von Abb. 10.

<sup>17)</sup> Kristall von Abb. 9.

wir (1), daß sich Selen- und Tellurionen in gleicher Weise wie Schwefelionen in die Kristalle einbauen lassen und als Sensibilisatoren wirken. Deshalb

kann man erwarten, daß auch in Kristallen mit Selen- und Tellurzusatz durch Bestrahlung bei tiefer Temperatur nichtkolloidale Zentren entstehen. Es fragt sich jedoch, ob die in den fünf Mischkristallsorten entstehenden Zentren alle analog aufgebaut sind und ob an ihrem Aufbau die Fremdanionen beteiligt sind. Das Experiment liefert folgende Ergebnisse:

Silberchlorid mit Silberselepid ist ebenso wie Silberchlorid mit Silbersulfid bei der Temperatur der flüssigen Luft lichtempfindlich. Bestrahlt man bei  $-180^{\circ}\text{C}$  mit Licht im Wellenlängenbereich der Zusatzabsorption, dann nimmt die Absorptionskonstante nahezu im gesamten hier untersuchten Spektralbereich ( $420 \dots 950 \text{ m}\mu$ ) zu (Abb. 11). Wo der Kristall vorher völlig

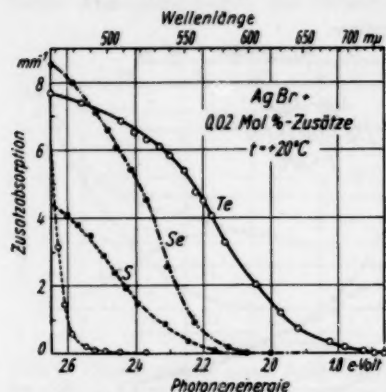


Abb. 10. Zusatzabsorption von AgBr bei Zimmertemperatur. Die Konzentration der Zusätze  $\text{Ag}_3\text{S}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Se}$  und  $\text{Ag}_3\text{Te}$  ist dieselbe bei allen drei Kristallen. Die Absorptionskante eines zusatzfreien Kristalls ist dünn gestrichelt eingezeichnet

durchlässig war, hat sich eine Absorptionsbande mit dem Maximum bei  $690 \text{ m}\mu$  und einer Halbwertsbreite  $< 0,4 \text{ eV}$  aufgebaut.

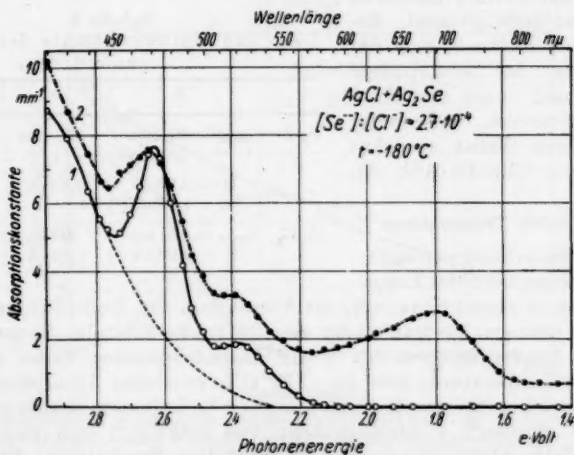


Abb. 11. Photochemie in einem  $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristall bei  $-180^{\circ}\text{C}$ . Kurve 1: Zusatzabsorption des abgeschreckten Kristalls vor der Bestrahlung, Kurve 2: nach Bestrahlung (32 min;  $546 \text{ m}\mu$ ;  $2 \cdot 10^{17}$  Photonen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ). Bedeutung der gestrichelten Kurve s. Text S. 210



Silberbromid-Mischkristalle zeigen bei der Temperatur der flüssigen Luft kaum Photochemie. Um gut meßbare Schwärzungen zu erhalten, muß man diese Kristalle zur Bestrahlung etwas erwärmen. Versuche, bei denen Silber-

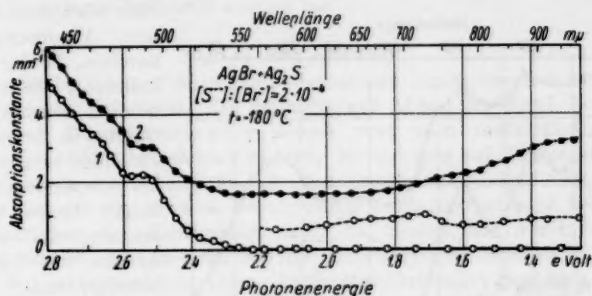


Abb. 12. Photochemie in einem  $\text{AgBr-Ag}_2\text{S}$ -Kristall bei  $-140^\circ\text{C}$ . Kurve 1: Zusatzabsorption des abgeschreckten Kristalls vor der Bestrahlung gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ , Kurve 2: nach Bestrahlung bei  $-140^\circ\text{C}$  (1 min;  $492 \text{ m}\mu$ ;  $0,4 \cdot 10^{17}$  Photonen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ . Die schwach eingezeichnete Kurve ist von Stasiw<sup>4)</sup> an einem ähnlich behandelten Kristall gemessen worden (s. dort Abb. 2)

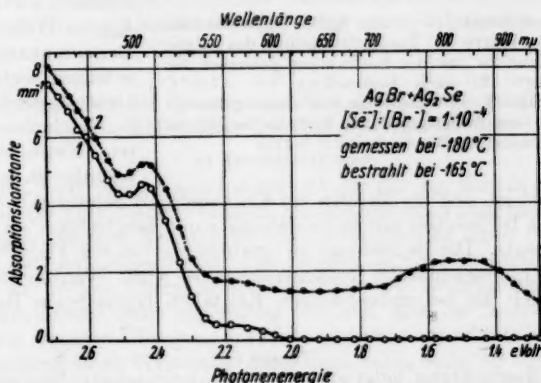


Abb. 13. Photochemie in einem  $\text{AgBr-Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristall bei  $-165^\circ\text{C}$ . Kurve 1: Zusatzabsorption des abgeschreckten Kristalls vor der Bestrahlung gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ , Kurve 2: nach Bestrahlung bei  $-165^\circ\text{C}$  (31 sec;  $492 \text{ m}\mu$ ;  $0,4 \cdot 10^{17}$  Photonen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$

bromidkristalle mit Schwefel-, Selen- und Tellurzusatz bei tiefen Temperaturen bestrahlt wurden, sind in den Abb. 12, 13 und 14 dargestellt.

Vergleicht man die Ergebnisse der beschriebenen Versuche, so erkennt man bei allen Mischkristallen in dem Spektralbereich, wo sie vor der Bestrahlung überhaupt nicht absorbierten, eine Absorptionsbande, die sich aus der übrigen aufgebauten breiten Absorption deutlich heraushebt. Sie liegt in verschieden zusammengesetzten Kristallen bei verschiedenen Wellenlängen

und tritt bei allen Versuchen immer wieder an der gleichen Stelle und mit der gleichen Halbwertsbreite<sup>18)</sup> auf. Diese bei tiefen Temperaturen erzeugten Banden unterscheiden sich also von der Kolloidbande dadurch, daß ihre Lage

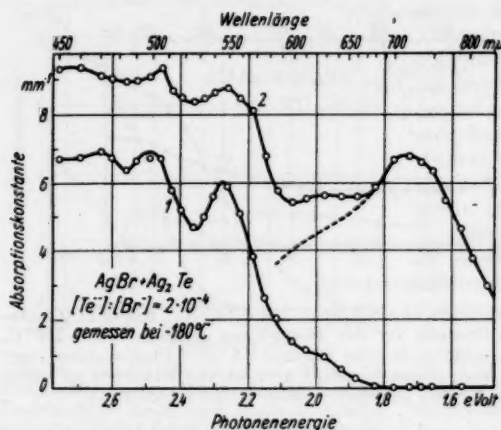


Abb. 14. Photochemie in einem AgBr-Ag<sub>2</sub>Te-Kristall bei -140° C. Kurve 1: Zusatzabsorption des abgeschreckten Kristalls vor der Bestrahlung gemessen bei -180° C, Kurve 2: nach Bestrahlung bei -140° C (80 sec, 546 mμ; 2 · 10<sup>17</sup> Photonen/cm<sup>2</sup> · sec) gemessen bei -180° C. Durch Differenzbildung tritt die bei 720 mμ entstandene Bande deutlich hervor

Auffallend ist, daß die Banden bei Kristallen mit Selenzusatz kurzwelliger entstehen als bei solchen mit Schwefelzusatz und langwelliger als bei solchen mit Tellurzusatz. Die Bandenlage ist unabhängig von der Farbe des Lichtes, mit dem die photochemische Reaktion ausgelöst wird. Während der Bestrahlung baut sich die bei unbestrahlten Kristallen beobachtete Bande in der

Tabelle 2  
Durch Bestrahlung bei tiefer Temperatur erzeugte langwelligste Absorptionsbanden

	S	Se	Te
AgBr	$\lambda_{\max} = 950 \text{ m}\mu$ $H = -$ $\nu d^2 = 103,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	820 mμ 0,4 eV $120 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	720 mμ 0,4 eV $136,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
AgCl	$\lambda_{\max} = 750 \text{ m}\mu$ $H = 0,37 \text{ eV}^{19)}$ $\nu d^2 = 121,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	690 mμ 0,33 eV $131,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	

<sup>18)</sup> Die Halbwertsbreite ist, auch wenn nicht bis zur Sättigung bestrahlt wird, immer die gleiche, also unabhängig von der Höhe der Banden.

<sup>19)</sup> Nach Messungen von Scholz<sup>9)</sup>.

Zusatzabsorption teilweise ab, wie aus Differenzmessungen (I) geschlossen wurde.

Die Folgerungen aus dem beobachteten Verhalten sollen erst am Schluß dieser Arbeit (§ 8) gezogen werden, wenn auch über die Ergebnisse der quantitativen Messungen berichtet worden ist.

#### e) Ihre Stabilität

Die unter b) beschriebenen photochemischen Reaktionsprodukte sind bei tiefen Temperaturen stabil. Ein geringfügiger Abbau der durch Bestrahlung entstandenen Absorptionsbanden konnte erst nach mehrstündigem Aufenthalt auf  $-140^{\circ}\text{C}$  beobachtet werden. Erwärmung auf Zimmertemperatur baut sie jedoch weitgehend ab. In den untersuchten  $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristallen, wo der eingefrorene Nichtgleichgewichtszustand auch bei Zimmertemperatur noch verhältnismäßig stabil ist, bauten sich durch 15stündige Lagerung nur 30–40 % der bei  $690\text{ m}\mu$  absorbierenden Zentren ab, während sich bei den sehr instabilen  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristallen (vgl. Abb. 20) schon nach 1stündigem Aufenthalt bei Zimmertemperatur 90 % der  $820\text{-m}\mu$ -Bande abgebaut hatten. Offensichtlich besteht also ein Zusammenhang zwischen der Stabilität der eingefrorenen Nichtgleichgewichtszustände und derjenigen der photochemisch gebildeten Zentren. Er wurde jedoch noch nicht eingehender untersucht.

Die in Tab. 2 zusammengestellten Banden können auch bei tiefer Temperatur ( $-180^{\circ}\text{C}$ ) ausgebleicht werden, wenn man die Kristalle mit Rotlicht bestrahlt.

### § 4. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute der photochemischen Reaktion von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes

#### a) Grundsätzliches

Um zu erklären, warum gleichzeitig mit der für den Zusatz charakteristischen Bande auch ein Teil der übrigen Zusatzabsorption abgebaut wird, wenn man die abgeschreckten Kristalle bei Zimmertemperatur lagert (I), wurde angenommen, daß beide Absorptionen vom gleichen Zentrum verursacht werden<sup>20)</sup>. Die Bande wurde dem Übergang des Elektrons vom Grundzustand des eingebauten Fremdanions zum angeregten Zustand und die kurzwelligere Absorption dem direkten Übergang ins Leitungsband zugeordnet. Eine einwandfreie Bestätigung dieser Hypothese hätte man dann, wenn die Absorption von Licht in der Bande keine Photochemie (oder Photoleitung) bewirken würde, während kurzwelligeres Licht eine photochemische Reaktion zur Folge hätte.

Mit qualitativen Methoden kann man diese Entscheidung nicht treffen, da die Bande teilweise mit der übrigen Absorption überlappt. Der einzige zum Ziel führende Weg ist die Bestimmung der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

#### b) Meßtechnische Gesichtspunkte

Die Quantenausbeute ist definiert als das Verhältnis

$$\eta = \frac{\text{Anzahl der photochemisch gebildeten Zentren } N_p}{\text{Anzahl der absorbierten Lichtquanten } Q} \quad (1)$$

<sup>20)</sup> G. Seifert, O. Stasiw u. Ch. Volke, Naturwiss. 41, 58 (1954).

Da es genügt, die Quantenausbeute relativ zu bestimmen, können für  $N_p$  und  $Q$  Werte eingesetzt werden, die diesen Größen proportional sind. Die Gesamtzahl der photochemisch erzeugten Zentren läßt sich wegen der über den Meßbereich hinausgehenden Breite der aufgebauten Absorption (vgl. Abb. 11) und dem gleichzeitigen Abbau der Zusatzabsorption (§ 3b) nicht genau bestimmen. Trotzdem ist man in der Lage, ein recht genaues, wenn auch relatives Maß für die photochemisch umgesetzten Substanzmengen anzugeben. Die langwelligste durch Bestrahlung erzeugte Bande (Tab. 3) entsteht nämlich unabhängig davon, mit welcher Wellenlänge der Kristall bestrahlt wird (im Falle der Sättigung in gleicher Höhe). Mit Hilfe der Dispersionstheorie kann man aus Halbwertsbreite  $H$  und Höhe  $K_{\max}$  der Absorptionsbande die Konzentration der sie verursachenden Zentren berechnen<sup>21)</sup>. Die entsprechende Zahlenwertgleichung lautet<sup>22)</sup>:

$$N = 1,31 \cdot 10^{18} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} K_{\max}/\text{mm}^{-1} H/\text{eV cm}^{-3} \quad (2)$$

( $n$  = Brechungsindex des Wirtskristalls).

In dieser Gleichung sind alle Größen bis auf  $K_{\max}$  unabhängig von der Bestrahlung, denn die Halbwertsbreite ist eine für die Bande charakteristische Größe und unabhängig von ihrer Höhe (vgl. Fußnote S. 212). Wir können also schreiben

$$\eta = \text{const} \frac{K_{\max}}{Q}. \quad (3)$$

Die Anzahl der im Kristall absorbierten Lichtquanten kann man aus der in beliebigen Einheiten gemessenen Bestrahlungsstärke  $B$  ( $= \frac{\text{Energie}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}}$ ) und der Bestrahlungsdauer  $T$  folgendermaßen berechnen:

Von der auf den Kristall auftreffenden Energie  $B \cdot T$  wird der Bruchteil  $R$  reflektiert. Von der in den Kristall eintretenden Energie  $B \cdot T (1 - R)$  erreicht nur der Bruchteil  $\exp(-k_g d)$  die Austrittsfläche, und man erhält unter Vernachlässigung der an dieser Fläche reflektierten Strahlung

$$\frac{E_{\text{abs}}}{F} = B \cdot T (1 - R) (1 - e^{-k_g d}) \quad (4)$$

( $d$  = Kristalldicke;  $k_g$  = Absorptionskonstante für die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes).

Um die pro Volumen absorbierte Energie zu erhalten, muß Gl. (4) noch durch  $d$  dividiert werden. Division durch  $h \nu$  liefert schließlich

$$Q = \frac{1 - R}{h \cdot c} \frac{B \cdot \lambda \cdot T (1 - e^{-k_g d})}{d}. \quad (5)$$

Wenn man die konstanten Größen wieder zusammenfaßt, erhält man aus (3) und (5)

$$\eta = \text{const} \frac{K_{\max} d}{B \cdot \lambda \cdot T (1 - e^{-k_g d})} = \text{const} \cdot \text{tg } \alpha. \quad (6)$$

Diese Beziehung kann jedoch auf das vorliegende Problem nicht bedenkenlos angewendet werden. Da die Zusatzabsorption des unbestrahlten Kri-

<sup>21)</sup> R. W. Pohl, Einführung in die Optik, 7.8. Aufl. S. 200 (1948).

<sup>22)</sup> R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik 68, 721 (1931).

stalles sich stark mit der Wellenlänge ändert, wird die absorbierte Energie z. B. bei Einstrahlung mit grünem Licht ( $k_z$  klein) wesentlich gleichmäßiger auf die Dicke des Kristalls verteilt als bei Einstrahlung mit blauem Licht ( $k_z$  groß), wo ein viel größerer Teil in unmittelbarer Nähe der Eintrittsfläche absorbiert wird. Bei der gleichen Anzahl absorbierter Lichtquanten kann dann in einem mit blauem Licht bestrahlten Kristall bereits an der Oberfläche Sättigung eingetreten sein, während es beim grün bestrahlten Kristall noch nicht der Fall zu sein braucht.

Die nach der Bestrahlung durchgeführte Absorptionsmessung liefert nur einen Mittelwert über die in den verschieden tief liegenden Schichten erzeugten Absorptionskonstanten. Unter der Voraussetzung, daß die Anzahl der in jeder Schicht photochemisch erzeugten Zentren proportional ist der Anzahl der dort absorbierten Lichtquanten, kann man aus der gemessenen Absorptionskonstanten  $K_{\max}$  die Absorptionskonstante  $k_0$  der Oberflächenschicht berechnen und erhält

$$k_0 = \frac{K_{\max} \cdot k_z \cdot d}{1 - e^{-k_z \cdot d}}. \quad (7)$$

Die in einem Volumen  $F \cdot dx$  an der Oberfläche in der Zeit  $T$  absorbierte Energie ist  $B \cdot T (1 - R) k_z$  und damit die Anzahl der dort absorbierten Lichtquanten

$$q_0 = \frac{1 - R}{h \cdot c} B \cdot \lambda \cdot T \cdot k_z. \quad (8)$$

Durch Division von  $k_0$  durch  $q_0$  erhält man wieder Gl. (6). Man sieht nun, daß diese Gleichung nur dann angewendet werden darf, wenn obige Voraussetzung erfüllt ist, wonach die Konzentration der photochemisch erzeugten Zentren proportional der Anzahl der absorbierten Lichtquanten ist. Das ist nicht mehr der Fall, sobald man sich der Sättigung nähert. Da die Absorptionskonstante in der Oberflächenschicht nach Gl. (7) unter Umständen bedeutend größer sein kann als die gemessene, muß man  $q_0$  nach Gl. (8) so wählen, daß man hier noch genügend weit vom Sättigungsgebiet entfernt ist.

### c) Ausführung der Messungen und Ergebnisse

Wir wissen, daß sich die Kristalle nach dem Abschrecken in einem Nichtgleichgewichtszustand befinden (§ 2a). Wenn dieser Zustand auch durch Abkühlen auf die Temperatur der flüssigen Luft eingefroren werden kann, so ist doch noch keine Gewähr dafür gegeben, daß sich verschiedene Kristalle jeweils im selben Stadium der Gleichgewichtseinstellung befinden, wenn man sie abkühlt. Demzufolge muß man mit einer Streuung der Meßergebnisse von Probe zu Probe rechnen. Diese Streuung muß aber eliminiert werden, wenn man hinreichend genaue Aussagen über die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge machen will. Das kann nur so geschehen, daß man die Quantenausbeute für verschiedene Wellenlängen in ein und demselben Kristall bestimmt. Zu diesem Zweck war der Kristallhalter mit mehreren Öffnungen ausgerüstet (Abb. 4). Die Probe konnte in einem Stück hinter zweien von diesen Fenstern angebracht werden, von denen jedes einzeln ausgemessen und bestrahlt wurde. Die Absorptionskurven vor der Bestrahlung mußten natürlich in beiden Fällen übereinstimmen.

Die zur Berechnung von  $\lg \alpha$  nach Gl. (6) erforderlichen Größen erhielt man folgendermaßen: Die Bestrahlungsstärke  $B$  wurde mit dem eingebauten Strahlungsmesser (Abb. 4) bestimmt.  $T$  konnte mit einer Stoppuhr gemessen werden. Für Zeiten kleiner als 1 sec wurde ein photographischer Verschluss verwendet. Die Wellenlänge war durch den benutzten Filter vorgegeben. Aus der vor der Bestrahlung gemessenen Absorptionskurve konnte  $k_2 d$  und aus der nachher gemessenen  $K_{\max} d$  entnommen werden. Die Messung der Kristalldicke erübrigte sich also.

Von den zur Verfügung stehenden Mischkristallen eigneten sich  $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Kristalle am besten für die vorliegende Untersuchung, weil sie bei  $-180^\circ \text{C}$  lichtempfindlich sind, wo die Bande in der Zusatzabsorption am besten von der übrigen Absorption getrennt ist (vgl. Abb. 11). Zunächst wurden an 11 verschiedenen Kristallplättchen aus ein und demselben  $\text{AgCl}$ -Kristall mit 0,02 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Zusatz jeweils bei zwei Wellenlängen die Quantenausbeuten bestimmt. Und zwar wurde jede Probe an einer Stelle mit Licht von 406 oder 436  $\mu\mu$  und an einer anderen Stelle mit Licht von 477, 492 oder 546  $\mu\mu$  bestrahlt. Wenn die Bestrahlungszeit so bemessen wurde, daß die Anzahl der absorbierten Photonen [Gl. (8) oder (5)] bei beiden Wellenlängen nahezu die gleiche war, so unterschieden sich die gemessenen Quantenausbeutewerte um maximal  $\pm 12\%$ . Sie streuten also nach beiden Seiten.

Bei den Messungen zeigte sich folgendes: Die Voraussetzung, wonach die Schwärzung proportional der Anzahl der absorbierten Photonen sein soll, war bei  $-180^\circ \text{C}$  nicht gut erfüllt. Je kleiner die erzeugte Schwärzung ge-

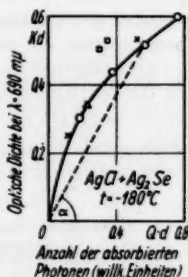


Abb. 15. Photochemie in einem  $\text{AgCl}$ -Kristall mit 0,027 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{Se}$  bei  $-180^\circ \text{C}$ . (Ordinatenmaßstab:  $k \cdot d = 1$  entspricht  $2 \cdot 10^{15}$  Zentren/ $\text{cm}^2$ ; Abszissenmaßstab:  $Q \cdot d = 1$  entspricht  $48 \cdot 10^{16}$  absorbierten Photonen/ $\text{cm}^2$ ). Die ausgezogene Kurve —○—○— wurde durch viermalige aufeinanderfolgende Bestrahlung derselben Probe gewonnen ( $4 \times 1 \text{ sec}$ ; 436  $\mu\mu$ ;  $B \approx 0,5 \cdot 10^{17}$  auftreffende Photonen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ). Durch einmalige Bestrahlung anderer Proben gleicher Zusammensetzung wurden die übrigen eingezeichneten Punkte erhalten. Die zugehörigen Daten sind (von links unten nach rechts oben):

- $\times$ :  $\lambda = 436 \mu\mu$ ;  $B \approx 0,3 \cdot 10^{17}$  Phot./ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ;  $T = 1 \text{ sec}$ ;  $k_2 d = 2,10$ ,
- $\Delta$ :  $\lambda = 546 \mu\mu$ ;  $B \approx 1,8 \cdot 10^{17}$  Phot./ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ;  $T = 1 \text{ sec}$ ;  $k_2 d = 0,35$ ,
- $\square$ :  $\lambda = 492 \mu\mu$ ;  $B \approx 0,27 \cdot 10^{17}$  Phot./ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ;  $T = 4 \text{ sec}$ ;  $k_2 d = 1,10$ ,
- $\square$ :  $\lambda = 492 \mu\mu$ ;  $B \approx 0,27 \cdot 10^{17}$  Phot./ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ;  $T = 4 \text{ sec}$ ;  $k_2 d = 1,22$ ,
- $\times$ :  $\lambda = 436 \mu\mu$ ;  $B \approx 0,3 \cdot 10^{17}$  Phot./ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ;  $T = 5 \text{ sec}$ ;  $k_2 d = 2,10$ .

(Das Metallinterferenzfilter für 492  $\mu\mu$  ließ noch etwas Licht der Linie 436  $\mu\mu$  hindurch. Dies wurde in der Rechnung nicht berücksichtigt, deshalb liegen die Punkte  $\square$  etwas zu weit links)



wählt wurde, desto größer war die gemessene Quantenausbeute. Dieser Nachteil wurde aber mehr als ausgeglichen durch die Tatsache, daß alle Kristallplättchen aus dem gleichen Kristallstück bei gleichen Bestrahlungsbedingungen auch gleiche Quantenausbeuten zeigten. Das ist damit zu erklären, daß der eingefrorene Gleichgewichtszustand bei diesen Kristallen sehr stabil war. Ihre Zusatzabsorption baute sich durch Lagerung bei Zimmertemperatur erst im Verlauf von vielen Stunden merklich ab. Da zwischen dem Abschrecken auf Zimmertemperatur und dem Abkühlen auf  $-180^{\circ}\text{C}$  nur höchstens 15 Minuten vergingen, befanden sich alle Kristalle im gleichen Zustand; ihr photochemisches Verhalten war deshalb reproduzierbar. Deshalb kann man die Ergebnisse von Versuchen an verschiedenen Stücken aus dem gleichen Kristall miteinander vergleichen. Das wurde in den Abb. 15 und 16 getan. Die Abszisse ist ein Maß für die Anzahl der absorbierten Lichtquanten, die Ordinate für die Konzentration der photochemisch erzeugten Zentren einer bestimmten Sorte. Das Verhältnis von Ordinate zu Abszisse ist  $\text{tg } \alpha$ , das hier benutzte Maß für die Quantenausbeute. Die ausgezeichnete Kurve in Abb. 15 wurde durch viermalige aufeinanderfolgende Bestrahlung derselben Probe gewonnen. Die übrigen Punkte, die durch einmalige Bestrahlung verschiedener anderer Proben gleicher Zusammensetzung erhalten wurden, fügen sich gut in diese Darstellung ein.

Auch die an den 11 verschiedenen Proben des 0,02 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -haltigen  $\text{AgCl}$ -Kristalles gewonnenen Ergebnisse (s. oben) lassen sich gut in ein solches Diagramm einordnen (Abb. 16). Man sieht, daß für alle Wellenlängen Punkte sowohl über als auch unter der eingezeichneten Kurve liegen, eine Abhängigkeit von der Wellenlänge also nicht zu bemerken ist.

Man kann die Frage stellen, um wieviel die Quantenausbeute bei Einstrahlung mit langwelligem Licht ( $\lambda \geq 473 \text{ m}\mu$ ) kleiner sein müßte, als die bei Einstrahlung mit kurzwelligem Licht ( $\lambda \leq 436 \text{ m}\mu$ ) gemessene, wenn Lichtabsorption in der  $473\text{-m}\mu$ -Bande keine Photoelektronen erzeugen könnte. Dann würde bei Einstrahlung in diese Bande nur der Bruchteil des absorbierten Lichtes wirksam werden, der dem Verhältnis des unterlagerten Ausläufers der kurzwelligen Absorption (in Abb. 11 gestrichelt eingezeichnet) zur Bandenhöhe entspricht. Dieses Verhältnis ist aber sicher kleiner als 50%. Die Quantenausbeute für Licht langwelliger als  $473 \text{ m}\mu$  müßte also mindestens 50% kleiner sein als die für Licht kurzwelliger als  $436 \text{ m}\mu$ . Ein solcher Unterschied würde sich in der Darstellung der Abb. 16 deutlich bemerkbar machen. Dies ist nicht der Fall. Sämtliches absorbierte Licht trägt also in gleichem Maße zur Photochemie bei, selbst das in den äußersten Ausläufer der Zusatzabsorption (vgl. Abb. 11, Kurve 1) bei  $546 \text{ m}\mu$  einstrahlte.

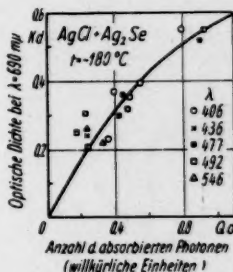


Abb. 16. Photochemie in einem  $\text{AgCl}$ -Kristall mit 0,02 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Zusatz bei  $-180^{\circ}\text{C}$  durch Bestrahlung mit verschiedenfarbigem Licht. (Ordinaten- und Abszissenmaßstab wie in Abb. 15). Ergebnisse von Versuchen an acht verschiedenen Proben aus dem gleichen Stück. Aus räumlichen Gründen sind drei weitere Versuche mit  $Q \cdot d = 1 \dots 5$  nicht eingezeichnet worden, obwohl sie sich gut in den Kurvenverlauf einfügen

Versuche an  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{Te}$ -Kristallen, wo die erzeugte Schwärzung in weiten Grenzen proportional der Anzahl der absorbierten Photonen ist (vgl. Abb. 18), brachten das gleiche Ergebnis.

#### d) Folgerungen für die Deutung der Zusatzabsorption

Experimentell hatte sich gezeigt, daß die Quantenausbeute der photochemischen Reaktion nicht von der Wellenlänge des Lichtes abhängt, mit dem sie ausgelöst wird. Die Messungen liefern also keine unmittelbare Stütze für die in Abschnitt a) skizzierte Hypothese.

Wenn man nun zur Erklärung der hier durchgeführten Versuche annehmen würde, daß die Bande dem direkten Übergang des zweiten Elektrons vom eingebauten Fremdanion ins Leitungsband entspricht, so bliebe die Frage offen, wodurch die kurzwelligere Absorption<sup>23)</sup> hervorgerufen wird, deren Höhe nach den früher beschriebenen Versuchen (I) stets mit der Höhe der Bande im Ausläufer gekoppelt ist. Eine Deutung nach Art der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Banden in den Alkalihalogeniden<sup>24)</sup>, indem man die kurzwellige Absorption Elektronenübergängen an regulären Gitterbausteinen in der Nachbarschaft der auf Gitterplätzen eingebauten Fremdanionen zuordnet, führt zu dem Ergebnis, daß die Lage dieser Absorption nur wenig von der Art des Fremdanions abhängen dürfte. Bei schwefel-, selen- und tellurhaltigen Kristallen müßte sie also nahezu bei der gleichen Wellenlänge auftreten. Das ist nicht der Fall. Diese Deutungsmöglichkeit scheidet damit aus.

Abb. 17. Potentialkurven für die Bindung des auf Gitterplatz eingebauten Fremdanions  $\text{Se}^-$  in  $\text{AgCl}$ . ( $q$  = Ortskoordinate). Kurve I:  $\text{Se}^-$  im Grundzustand, Kurve II:  $\text{Se}^-$  angeregt, Kurve III:  $\text{Se}^-$  einfach ionisiert =  $\text{Se}^\cdot$ . Erläuterung der Übergänge im Text

Man kann aber zeigen, daß die früher gegebene Deutung nicht in Widerspruch zu stehen braucht mit den obigen Meßergebnissen. Das Franck-Condon-Prinzip lehrt uns, daß optische Übergänge im Gitter wegen der Auswahlregeln, denen sie unterliegen, unter Umständen beträchtlich größere Energien erfordern als thermische. Danach wäre es möglich, daß das Elektron im Anschluß an die optische Anregung thermisch abgespalten wird. Auf diese Weise könnte es dieselbe photographische Wirkung hervorbringen wie das direkt ins Leitungsband beförderte. Die Potentialkurven für die Bindung des eingebauten Fremdanions an seinen Gitterplatz müßten dann so aussehen wie es in Abb. 17 dargestellt ist. Die Bindung des angeregten (II) und des ionisierten (III)  $\text{Se}^-$ -Ions an ihre Gitterplätze müßte lockerer sein als die des Selenions im Grundzustand (I). Der optische Übergang direkt von I nach III entspräche der Absorption mit dem Maximum bei  $420 \text{ m}\mu$ . Der Bande bei  $473 \text{ m}\mu$  sollte der Übergang von I nach II entsprechen. Die über-

<sup>23)</sup> In  $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Kristallen hat diese ein Maximum bei  $420 \text{ m}\mu$  und baut sich auch bei Bestrahlung in gleicher Weise ab wie die Bande bei  $473 \text{ m}\mu$  (private Mitteilung von A. Scholz).

<sup>24)</sup> C. Delbecq, P. Pringsheim u. P. Yuster, J. chem. Physics **20**, 746 (1952).

schlüssige Energie, die das angeregte Selenion nach dem optischen Übergang besitzt, muß es thermisch an seine Umgebung abgeben. In dem gezeichneten Falle würde dieser Energiebetrag ausreichen, um das Elektron thermisch von II nach III zu überführen. Eine während der Bestrahlung beobachtete Fluoreszenz in der Umgebung von  $600 \text{ m}\mu$  könnte man durch den eingezeichneten Übergang von II nach I erklären.

Wie die Versuche zeigen (I, Abb. 3) sind die optischen Übergänge nur bei tiefen Temperaturen an die durch Abb. 17 gegebenen Auswahlregeln gebunden und, wie die Breite der beobachteten Banden beweist, auch hier nur innerhalb gewisser Grenzen.

### § 5. Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute

Das im vorigen Paragraphen angewendete Verfahren zur Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute kann in leicht abgewandelter Form auch zur Bestimmung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur benutzt werden. Zu diesem Zweck bestrahlt man ein und denselben Kristall wieder an zwei Stellen, jedoch in diesem Falle mit Licht derselben Wellenlänge aber bei verschiedenen Temperaturen. Voraussetzung dafür, daß man hier mit Gl. (6) rechnen darf, ist, daß bei beiden Temperaturen die gleichen photochemischen Reaktionsprodukte entstehen.

Die Quantenausbeute der photochemischen Reaktion in  $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristallen kann durch Temperaturänderung nur in geringem Maße beeinflusst werden. Bei  $-140^\circ \text{C}$  ist sie nur rund dreimal so groß wie bei  $-180^\circ \text{C}$ . In  $\text{AgBr}$ -Mischkristallen ändert sie sich im gleichen Temperaturintervall um mehrere Zehnerpotenzen.

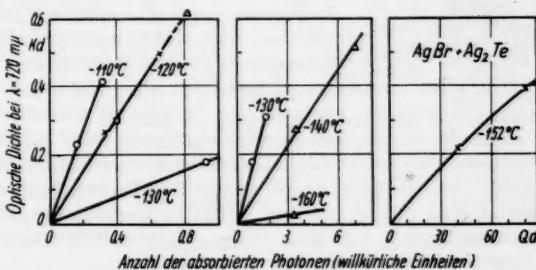


Abb. 18. Photochemie in  $\text{AgBr} + 0,02 \text{ Mol-\% Ag}_2\text{Te}$ -Zusatz bei verschiedenen Temperaturen. (Maßstäbe wie in Abb. 15). Es wurde mit Licht der Wellenlänge  $546 \text{ m}\mu$  bestrahlt ( $B \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ Photonen/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ). An der gleichen Probe durchgeführte Versuche sind mit gleichen Zeichen dargestellt. ( $\square$ : mit  $492 \text{ m}\mu$  bestrahlt)

An  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{Te}$ -Mischkristallen kann man die Temperaturabhängigkeit am besten studieren. Diese Kristalle sind, wie wir in § 2a gesehen haben, sehr stabil. Die Zusatzabsorption ändert sich bei Aufbewahrung auf Zimmertemperatur nur in Zeiten, die groß gegenüber der Versuchsdauer sind. Auf diese Weise erhält man reproduzierbare Ergebnisse für verschiedene Proben aus dem gleichen Kristallstück. Daß die Anzahl der erzeugten Zentren gut proportional der Anzahl der absorbierten Lichtquanten ist, erleichtert die Messung.

Die Zunahme der photochemisch erzeugten Schwärzung mit der Anzahl der absorbierten Lichtquanten ist in Abb. 18 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Der Anstieg der Geraden ( $\operatorname{tg} \alpha$ ) ist proportional der Quantenausbeute. Trägt man den Logarithmus davon über der reziproken absoluten Temperatur auf, erhält man das in Abb. 19 dargestellte Bild. Die Quantenausbeute ändert sich also exponentiell mit der Temperatur. Es gilt das Gesetz

$$\eta = \eta_0 \exp(-U/kT). \quad (9)$$

Die Größe  $U$ , welche die Dimension einer Energie hat, läßt sich aus den Meßwerten berechnen. Nach Gl. (6) gilt  $\eta = \operatorname{const} \operatorname{tg} \alpha$ . Durch Vergleich mit Gl. (9) erhält man

$$U = (k/\lg e) \operatorname{tg} \beta, \quad (10)$$

wobei  $\operatorname{tg} \beta$  den Anstieg der Geraden in Abb. 19 bezeichnet. Setzt man die gemessenen Werte für  $\operatorname{tg} \beta$  in Gl. (10) ein, erhält man für die untersuchten AgBr-Ag<sub>2</sub>Te-Mischkristalle

$$U = (0,21 \pm 0,01) \text{ eV} = (4700 \pm 200) \text{ cal/Mol.}$$

Schwieriger ist es, die entsprechende Größe an Silberbromidkristallen mit Selen- oder Schwefelzusatz zu messen. Die Zusatzabsorption dieser Kristalle baut sich bei Zimmertemperatur rasch ab. Die zum Einspannen und Abkühlen der abgeschreckten Kristalle benötigte Zeit (etwa 10 Minuten)

Abb. 19. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der absoluten Temperatur. Ordinate:  $\lg \operatorname{tg} \alpha = \lg \eta + \operatorname{const.} = (-U/kT) \lg e + \operatorname{const.}$  Abszisse:  $1/T$ . Die zu gleichen Versuchen gehörenden Meßpunkte sind mit den gleichen Zeichen wie in Abb. 18 dargestellt und durch Gerade miteinander verbunden

ist nicht mehr klein im Vergleich zur Dauer des Abbaues. Bei jedem Kristall wird praktisch ein anderer Zustand der Gleichgewichtseinstellung eingefroren. Die Folge davon ist, daß bei gleicher Temperatur an verschiedenen Kristallen gemessene Werte der Quantenausbeute verschieden sind (vgl. § 6). Wenn man jedoch wie in Abb. 19 die an gleichen Proben gemessenen Werte verbindet, erhält man wieder nahezu parallele Geraden, welche allerdings weiter auseinander liegen. Auf diese Weise ergibt sich für AgBr + Ag<sub>2</sub>Se

$$U = (0,08 \pm 0,02) \text{ eV}$$

als Mittelwert aus drei Messungen. Der entsprechende Wert für AgBr + Ag<sub>2</sub>S liegt bei 0,05 eV.

Die Größe  $U$  könnte man als Aktivierungsenergie für die nach dem Einfang des Photoelektrons ablaufende Ionenreaktion deuten. Sie ist nach den vorliegenden Versuchsergebnissen keine für das reine AgBr charakteristische Größe, sondern hängt von der Art des Zusatzes ab.

## § 6. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Vorgeschichte der Kristalle

Bei den voranstehend beschriebenen Versuchen hatte sich gezeigt, daß es für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wesentlich ist, ob sich die Kristalle im selben oder in verschiedenen Nichtgleichgewichtszuständen befinden,

wenn sie bestrahlt werden. Wir wissen, daß sich der Zustand des Kristalles ändert, wenn man ihn bei Zimmertemperatur lagert. Wie beeinflusst diese Lagerung sein photographisches Verhalten?

Abb. 20 zeigt das Absorptionsspektrum eines unbestrahlten  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristalls gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$  einmal unmittelbar nach dem Abschrecken (Kurve 1) und ein anderes Mal nach einstündiger Lagerung bei Zimmertemperatur (Kurve 2). Derselbe Kristall wurde sowohl im Zustand 1 als auch im Zustand 2 bestrahlt. (Messung und Bestrahlung erfolgten an zwei verschiedenen Stellen des Kristalls, die vor der Lagerung das gleiche Spektrum zeigten.) Das Ergebnis ist in Abb. 21 dargestellt. Wir sehen, daß sich durch den Aufenthalt bei Zimmertemperatur nicht nur die Höhe der Zusatzabsorption beträchtlich verringert hat, sondern auch die Quantenausbeute auf die Hälfte abgesunken ist. Bei einem anderen Kristall, wo die Höhe der  $512\text{-m}\mu$ -Bande nur um 10% während der Lagerung abgenommen hatte, war auch die Quantenausbeute nur rund 10% kleiner geworden. Ein  $\text{AgCl}$ -Kristall mit 0,027 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Zusatz, bei welchem sich die Zusatzabsorption während eines halbstündigen Aufenthaltes auf Zimmertemperatur nicht meßbar geändert hatte, zeigte nach der Lagerung die gleiche Quantenausbeute wie vorher.

Die Quantenausbeute ist also gekoppelt mit der Höhe der Bande in der Zusatzabsorption. Unter Berücksichtigung der früher für diese Bande gegebenen Deutung (vgl. § 2a) kann man das Ergebnis auch so formulieren: Die Kristalle sind um so lichtempfindlicher ein je größerer Bruchteil der zugesetzten Fremdanionen atomardispers ins Gitter eingebaut ist.

Ein weiterer sehr sorgfältig vorbereiteter und durchgeführter Versuch an einem  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}$ -Mischkristall lieferte das Ergebnis, daß nicht nur die Quantenausbeute, sondern fast in gleichem Maße auch die Sättigungsschwärzung durch die mit dem Abbau der Zusatzabsorption verbundene Lagerung stark abnimmt. Proportionalität zwischen Höhe der Zusatzabsorptionsbande

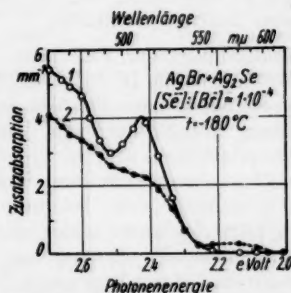


Abb. 20. Zusatzabsorption eines von  $395^\circ\text{C}$  auf Zimmertemperatur abgeschreckten  $\text{AgBr}$ -Kristalles mit etwa 0,01 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Zusatz gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ . Kurve 1: unmittelbar nach dem Abschrecken, Kurve 2: nach einstündigem Aufenthalt bei Zimmertemperatur

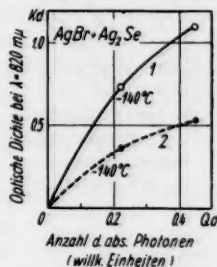


Abb. 21. Photochemie in einem  $\text{AgBr}$ -Kristall mit etwa 0,01 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Zusatz nach verschiedenen Lagerungszeiten. Bestrahlungstemperatur  $-140^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 492\text{ m}\mu$ ;  $B \approx 0,4 \cdot 10^{17}$  Photonen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ . Die Bestrahlung wurde an demselben Kristall vorgenommen, dessen Zusatzabsorption in Abb. 20 dargestellt ist; und zwar einmal im Zustand 1 (Kurve 1) und zum anderen Mal im Zustand 2 (Kurve 2). Bei der Berechnung der Anzahl der absorbierten Quanten wurde die bei  $-140^\circ\text{C}$  für  $492\text{ m}\mu$  gemessene Absorptionskonstante zugrunde gelegt



und photochemisch erzeugter Sättigungsschwärzung wurde auch bei  $\text{AgCl-Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristallen nachgewiesen.

Als nächstes bleibt die Frage zu klären, ob die photochemischen Reaktionsprodukte, wenn sie durch Einstrahlung in ihre Absorption oder durch Erwärmung des Kristalls abgebaut werden (§ 3c), Veränderungen im Kristall zurücklassen, die sich auf dessen Lichtempfindlichkeit auswirken.

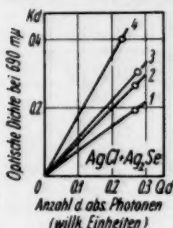


Abb. 22. Photochemie in einem  $\text{AgCl}$ -Kristall mit 0,02 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Zusatz vor und nach optischem Ausbleichen der Bande bei 690  $\text{m}\mu$ . (Maßstab wie in Abb. 15). Punkt 1: Erstmalige Einstrahlung nach dem Abschrecken mit  $\lambda = 492 \text{ m}\mu$ ;  $T = 4,1 \text{ sec}$ ;  $B \approx 0,3 \cdot 10^{17} \text{ Photonen/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ;  $t = -180^\circ \text{C}$ ; Punkt 2: Erneute Einstrahlung unter gleichen Bedingungen nach vollständigem Ausbleichen der photochemisch erzeugten Absorption mit Rotlicht bei  $-180^\circ \text{C}$ ; Punkte 3 und 4: das gleiche wiederholt

Der Einfluß des thermischen Ausbleichens wurde nur an  $\text{AgBr-Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristallen untersucht, wo sich die 820- $\text{m}\mu$ -Bande schon durch kurze Lagerung bei Raumtemperatur vollständig abbaut. Die Quantenausbeute ist in diesem Falle nach dem thermischen Ausbleichen zwar kleiner als bei der erstmaligen Bestrahlung, aber ebenso groß wie bei einem Kristall, der die gleiche thermische Vorgeschichte erlebt hat und nicht vorbelichtet war. Nach dem thermischen Ausbleichen blieben also keine Veränderungen im Kristall zurück, die von den photochemisch erzeugten Zentren herrührten.

Anders liegt der Fall beim optischen Ausbleichen der 690- $\text{m}\mu$ -Bande in  $\text{AgCl-Ag}_2\text{Se}$ -Mischkristallen. Diese sind, nachdem man die Absorptionsbande durch Einstrahlung mit Rotlicht zum Verschwinden gebracht hat, lichtempfindlicher als bei erstmaliger Bestrahlung. In Abb. 22 ist dieses Verhalten dargestellt. Rotlichtbestrahlung eines noch nicht belichteten Kristalls bewirkt dagegen keine Änderung seines photochemischen Verhaltens bei anschließender Einstrahlung in die Zusatzabsorption. Auch für die 720- $\text{m}\mu$ -Bande in  $\text{AgBr-Ag}_2\text{Te}$ -Mischkristallen ist die Quantenausbeute nach optischem Ausbleichen größer als bei der ersten Bestrahlung.

Mit gleicher Quantenausbeute wurde dagegen die 820- $\text{m}\mu$ -Bande in  $\text{AgBr-Ag}_2\text{Se}$ -Kristallen nach dem Ausbleichen wieder aufgebaut. Das gleiche Verhalten hatte Scholz<sup>9)</sup> schon früher von der in  $\text{AgCl-Ag}_2\text{S}$ -Kristallen bei 750  $\text{m}\mu$  entstehenden Bande festgestellt.

#### § 7. Vergleich der Lichtempfindlichkeit der untersuchten Substanzen; Absolutwerte

Bis jetzt wurde nur untersucht, wie sich bei ein und demselben Kristall die Quantenausbeute unter dem Einfluß verschiedener Parameter ändert. Nun soll geklärt werden, ob sich die verschiedenen Zusätze in ihrer sensibilisierenden Wirkung quantitativ unterscheiden. Zu diesem Zweck sollen die bei Zimmertemperatur in verschiedenen Mischkristallsorten gemessenen Quantenausbeutewerte miteinander verglichen werden. Durch Einsetzen von



Gl. (2) und (5) in Gl. (1) auf S. 213 erhält man

$$\eta = (1,31 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot h \cdot c) \left( \frac{n}{(n^2 + 2)^2 (1 - R)} \right) \cdot H/eV \left( \frac{K_{\max} d}{B \cdot \lambda \cdot T (1 - e^{-k_2 d})} \right) \quad (11)$$

(1)

(2)

(3)

In diesem Ausdruck ist der erste Faktor (1) eine Konstante. Der Faktor (2) ist für AgCl ein anderer als für AgBr, während der letzte Faktor (3) identisch ist mit  $\text{tg } \alpha$  (s. Gl. (6) S. 214), dem bisher für die Quantenausbeute benutzten relativen Maß. Wenn man den Wert für die Quantenausbeute absolut bestimmen will, genügt es nicht mehr, die Bestrahlungsstärke  $B$  in willkürlichen Einheiten zu messen, deshalb wurde der Strahlungsmesser nach einem einfachen Verfahren<sup>25</sup>) absolut geeicht. Danach entspricht ein Ausschlag von 1 Skalenteil einer auffallenden Strahlungsleistung von  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$  <sup>26</sup>).

Nach Gl. (11) ergeben sich für die Quantenausbeute bei Zimmertemperatur die in Tab. 3 links aufgeführten Werte.

Tabelle 3  
Quantenausbeute bei +20°C

nach Gl. (11) berechnet

korrigiert nach der Mieschen Theorie  
(s. Anmerkung)

	S	Se	Te		S	Se	Te
AgBr	0,06 0,04	0,04 0,04	0,10 0,04		0,3 ... 0,5	0,3 ... 0,4	0,3 ... 0,8
AgCl	—	0,08	—			0,6 ... 0,7	

Die Werte liegen zwischen 4 und 10 %, sind also kleiner als die von Stasiw und Teltow<sup>1</sup>) gemessenen. Das kann zwei Gründe haben. Erstens verwendeten Stasiw und Teltow nur kaltgepresste und nicht nachgetemperte Kristalle, und zweitens war die Bestrahlungsstärke bei ihren Versuchen viel kleiner als hier. Ein Kontrollversuch, bei welchem gleichzeitig ein nur kaltgepresstes und ein nachgetempertes Stück des gleichen Kristallplättchens unter gleichen Bedingungen bestrahlt wurden, zeigte, daß der nachgetemperte Kristall empfindlicher war als der andere. Der erste Grund scheidet also aus. Man kann sich jedoch klar machen, daß bei den großen hier verwendeten Bestrahlungsstärken (z. B.  $3 \cdot 10^{18}$  absorbierte Photonen/cm<sup>2</sup> · sec) nicht alle durch das Licht frei gemachten Elektronen photographisch wirksam werden können und demzufolge ein zu kleiner Ausbeutewert gemessen wird.

Anmerkung: Die Anwendung von Gl. (2) auf Seite 214 zur Berechnung der Anzahl der photochemisch umgesetzten Silberatome ist nicht korrekt. Da es sich bei den erzeugten Zentren um Kolloide handelt, liegt ein ganz anderer Absorptionsmechanismus vor als bei atomaren Zentren, für welche Gl. (2) abgeleitet worden ist. Für Alkalihalogenide hat man experimentell bestimmt<sup>27</sup>), daß man bei der Berechnung der an der Kolloidbildung beteiligten Atome nach Gl. (2) einen Wert herausbekommt, der nur halb so groß ist wie der richtige.

<sup>25</sup>) R. W. Pohl, „Einführung in die Optik“, 7. Aufl., S. 320 (1948).

<sup>26</sup>) Die in einigen Abbildungsunterschriften angegebenen Bestrahlungsstärken bzw. die Anzahl der absorbierten Photonen sind mit diesem Wert berechnet worden.

<sup>27</sup>) E. Miescher, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. Heft 3, S. 329 (1933).

Man kann leicht abschätzen, wie groß der Fehler ist, wenn es sich um Silberkolloide in Silberchlorid handelt. Wir benutzen dazu die Abb. 1 aus einer Arbeit von Rohloff<sup>29)</sup>. Dort wurde für eine vorgegebene Anzahl Silberatome ( $N_0 = 2,3 \cdot 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>) die nach der Mieschen Theorie zu erwartende Absorptionskurve aufgezeichnet unter der Voraussetzung, daß sämtliche Kolloidteilchen den gleichen Durchmesser  $d$  haben. Für verschiedene Teilchengrößen ergaben sich verschiedene Banden. Nun kann man umgekehrt aus Höhe und Halbwertsbreite dieser Banden nach der Dispersionstheorie [Gl. (2)] die Anzahl der beteiligten Silberatome  $N$  ausrechnen und erhält die in Tabelle 3a aufgeführten Werte.

Tabelle 3a

$d/\text{Å}$	0	200	400	600	800	
$N/\text{cm}^{-3}$	0,50	0,49	0,40	0,33	0,22	$\cdot 10^{17}$
$N_0/N$	4,6	4,7	5,7	7,0	10,5	

Man bekommt also je nach der Teilchengröße rund fünf- bis zehnmal zu kleine Werte heraus.

Die in Tab. 3 links angegebenen Quantenausbeutewerte sind also ebenfalls um diesen Faktor zu klein berechnet worden. Durch Vergleich unserer Tab. 1 mit der Abb. 1 von Rohloff sieht man, daß die mittlere Kolloidgröße in unserem Falle bei etwa 700 Å liegt. Wir haben also die in Tab. 3 links aufgeführten Werte mit dem entsprechenden Faktor aus Tab. 3a zu multiplizieren und erhalten damit die rechte Seite der Tab. 3. Die früher von Stasiw und Teltow erhaltenen Quantenausbeutewerte für AgBr und AgCl mit Ag<sub>2</sub>S werden mit unserer Korrektur ziemlich genau gleich 1.

Tab. 3 zeigt, daß bei allen gleichbehandelten Kristallen der photographische Prozeß bei Zimmertemperatur mit größenordnungsmäßig gleicher Quantenausbeute vonstatten geht, also unabhängig von der Art des Zusatzes ist. Da

Tabelle 4  
Quantenausbeute bei tiefen Temperaturen

	Se	Te
AgBr	0,004 .. 0,018 —140° C	0,0004    0,004 —140° C —120° C
AgCl	0,003 .. 0,014 —180° C	

Kristalle mit Tellurzusatz bei Zimmertemperatur im sichtbaren Gebiet am stärksten absorbieren (Abb. 10), eignet sich dieser Zusatz am besten dazu, einen Kristall möglichst lichtempfindlich zu machen.

Die Quantenausbeute der photochemischen Reaktion bei tiefen Temperaturen hängt, wie wir gesehen haben, stark von der Bestrahlungstemperatur und der Vorgeschichte der Kristalle ab. Außerdem kann sie jeweils

nur für die Entstehung einer einzigen Zentrensorte ermittelt werden. Man kann deshalb ihre Absolutwerte nur roh abschätzen. Tab. 4 gibt einen Überblick über die vorliegenden Größenordnungen.

### § 8. Diskussion der Ergebnisse

In den voranstehenden Paragraphen wurden viele Meßergebnisse lediglich mitgeteilt, ohne daß der Versuch unternommen wurde, sie zu interpretieren. Nur da, wo zur Erklärung des Verhaltens der Kristalle schon in früheren Veröffentlichungen entwickelte Vorstellungen verwendet werden konnten, geschah dies im unmittelbaren Zusammenhang mit der Beschreibung des experimentellen Befundes (§ 2a und § 4d). Auf diese Weise konnte eine Belastung der Darstellung mit neuen Hypothesen vermieden werden. In diesem

<sup>29)</sup> E. Rohloff, Z. Physik **132**, 643 (1952).

Paragraphen soll nun versucht werden, auch die übrigen Versuchsergebnisse zu deuten.

Bei Zimmertemperatur verläuft der photographische Prozeß bei allen drei hier verwendeten Zusätzen mit gleicher Quantenausbeute (§ 7) und führt zum gleichen Reaktionsprodukt (§ 3a); auch die Sättigungskonzentration der umgesetzten Silberatome hat überall dieselbe (von der Konzentration des Zusatzes abhängige) Größe. Die chemische Wirkung der Sensibilisatoren (vgl. Einleitung) ist somit in allen Fällen die gleiche. Sie kann also nur von den Eigenschaften herrühren, welche die im Gitter eingebauten Schwefel-, Selen- und Tellurionen gemeinsam haben. Ihre individuellen Unterschiede (z. B. Elektronenaffinität, Ionenradius) sind für das Endprodukt des photographischen Prozesses bei Zimmertemperatur ohne Bedeutung.

Am Aufbau der in § 3b beschriebenen, durch die Bestrahlung bei tiefer Temperatur entstehenden Absorptionsbanden sind sicher die Fremdionen beteiligt; sonst wäre nicht zu verstehen, daß ihre Lage im Spektrum bei gleichem Wirtsgitter von der Art des Zusatzes abhängt. Wir wollen sehen, ob es gelingt, diese Banden bestimmten Zentren oder Komplexen zuzuordnen und beginnen beim AgBr mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz. Diese Kristalle hatte schon Stasiw<sup>4)</sup> untersucht. Die von ihm durch Bestrahlung erzeugte Absorption ist in Abb. 12 dünn gestrichelt mit eingezeichnet. Da die von ihm bei 620 m $\mu$  gefundene Bande, die er den  $\text{S}_6\text{Br}_7^-$ -Komplexen zuordnete, in dem hier benutzten Maßstab (andere Kristalldicke) innerhalb der Meßgenauigkeiten liegt und außerdem selbst bei tiefen Temperaturen instabil ist, wurde nicht versucht, sie zu reproduzieren. Das gleiche gilt für die bei 540 m $\mu$  liegende Bande der  $\text{AgO}(\text{S}_6\text{Br}_7^-)$ -Komplexe. Da die beiden genannten Störstellenassoziate für die Deutung der bei 950 m $\mu$  auftretenden stabilen Bande nicht in Frage kommen und außerdem mit sehr hohen Bestrahlungsstärken<sup>29)</sup> gearbeitet wurde, ist anzunehmen, daß diese Bande durch größere Komplexe verursacht wird.

Für die in den vier übrigen Mischkristallsorten erzeugten langwelligsten Banden läßt sich noch keine endgültige Zuordnung treffen. Die Ergebnisse der zahlreichen in dieser Arbeit beschriebenen Versuche schränken aber die Deutungsmöglichkeiten beträchtlich ein.

Wenn man annimmt, daß die in Tab. 2 nebeneinander stehenden Banden durch analog aufgebaute Zentren erzeugt werden, müßten sie in Kristallen mit Selenzusatz kurzwelliger absorbieren als in solchen mit Tellurzusatz und langwelliger als in solchen mit Schwefelzusatz, ähnlich wie die Banden in der Zusatzabsorption (vgl. (I) Tab. 2), weil die Elektronenaffinität in der Reihenfolge Schwefel-Selen-Tellur abnimmt. In Wirklichkeit ist die Reihenfolge umgekehrt. Wir müssen es also mit verschiedenen aufgebauten Zentren zu tun haben.

Wenn die in Tab. 2 senkrecht untereinander stehenden Banden durch analog aufgebaute atomare Zentren hervorgerufen würden, dann müßte das Produkt  $\nu d^2$  für diese übereinstimmen. Auch dieses trifft nicht zu.

Eine Analogie besteht jedoch zwischen den schräg untereinander stehenden Mischkristallen. Bei der linken Gruppe ( $\text{AgCl-S}$ ,  $\text{AgBr-Se}$ ) ist die Quanten-

<sup>29)</sup> Nach einer von Stasiw<sup>4)</sup> durchgeführten Rechnung werden bei hohen Bestrahlungsstärken bevorzugt die größeren Komplexe gebildet, während sich bei geringen Bestrahlungsstärken überwiegend die kleineren Assoziate bilden sollten.

ausbeute nach dem Ausbleichen des photochemischen Reaktionsproduktes die gleiche wie vorher (§ 6). Bei der zweiten Gruppe (AgCl—Se, AgBr—Te) ist sie nach dem Ausbleichen größer als zuvor. Diese Korrespondenz ist sofort einleuchtend, wenn man die Radien<sup>30)</sup> der am Aufbau der Banden beteiligten Anionen miteinander vergleicht. Es verhält sich nämlich der Radius des Chlorions zu dem des Schwefelions ähnlich wie der des Bromions zu dem des Selenions

$$\begin{aligned}\text{Cl}^-/\text{S}^{2-} &= 0,95 \approx \text{Br}^-/\text{Se}^{2-} = 0,97 \text{ und analog} \\ \text{Cl}^-/\text{Se}^{2-} &= 0,895 \approx \text{Br}^-/\text{Te}^{2-} = 0,88.\end{aligned}$$

Man könnte dieses Ergebnis so verallgemeinern, daß man sagt: Durch die Bestrahlung bei tiefen Temperaturen entstehen zwei Sorten von analog aufgebauten Absorptionszentren. Welche Sorte entsteht, hängt vom Verhältnis der Radien der am Aufbau der Zentren beteiligten Anionen ab.

Wie kann man nun verstehen, daß bei der einen Zentrensorte die Quantenausbeute für ihre Entstehung nach dem optischen Ausbleichen größer ist als bei der ersten Bestrahlung?

Die Deutung dafür ist folgende: Bei der ersten Bestrahlung bilden sich die Komplexe, welche die entsprechenden Absorptionsbanden hervorrufen, durch einander abwechselnde Elektronen- und Ionenreaktionen, wie es z. B. Stasiw<sup>6)</sup> für ein spezielles Modell beschrieben hat. Bei Einstrahlung mit Rotlicht in diese Bande wird das für die Absorption verantwortliche Elektron abgespalten. Der Rumpfkomples, der nicht mehr im Sichtbaren absorbiert, bleibt aber erhalten. Bei einer erneuten Bestrahlung mit kurzwelligem Licht können die jetzt erzeugten Elektronen sofort wieder an den Komplexrümpfen gebunden werden, ohne daß eine Ionenwanderung stattfinden muß. Die ursprünglich vorhandene Schwärzung wird in einer kürzeren Zeit erreicht als im ersten Fall, wo die Komplexe noch nicht vorgebildet waren. Man erhält somit nach Gl. (6) von S. 214 eine größere Quantenausbeute. Die bei der Ausbleichung entstehenden Elektronen lagern sich vermutlich an die auf Gitterplatz zurückgebliebenen  $\text{S}_G^-$  an und bilden wieder  $\text{S}_G^-$ . Sekundärreaktionen finden nicht statt. Die Zentren der anderen Sorte werden durch Rotlicht in der Weise ausgebleicht, daß alle Reaktionen, die zu ihrer Bildung führten, rückwärts verlaufen und so der Ausgangszustand des Kristalls wieder hergestellt wird.

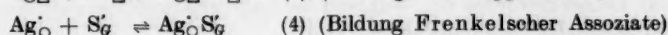
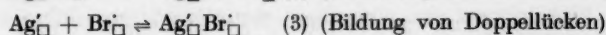
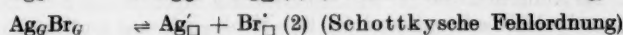
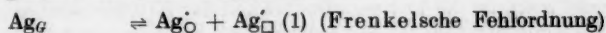
In § 6 waren wir zu dem Ergebnis gekommen, daß der Kristall um so lichtempfindlicher ist, je mehr Fremdanionen isoliert auf Gitterplätzen eingebaut sind. Die Experimente bestätigen also nicht die früher (1951) von Stasiw<sup>3)</sup> ausgesprochene Vermutung, wonach von hoher Temperatur abgeschreckte Kristalle bei tiefer Temperatur weniger lichtempfindlich sein sollen, wenn sie nach dem Abschrecken sofort abgekühlt werden, als wenn sie erst längere Zeit bei +20 bis +70° C gelagert haben. Nach dem dort zugrunde gelegten Modell war diese Vermutung naheliegend: Nach dem Abschrecken liegt ein großer Teil der Fremdanionen  $\text{S}_G^-$  dissoziiert vor. Aus Neutralitätsgründen muß demnach auch eine gewisse Konzentration isolierter Bromionenlücken  $\text{Br}_\square^-$  oder  $\text{Ag}_\square^-$  vorhanden sein. Die Hauptrolle als Elektronenfänger spielen aber in dem Stasiwschen Modell die Assoziate  $\text{S}_G^-\text{Br}_\square^-$ . Sie sind (§ 2a) in gelagerten Kristallen zahlreicher vertreten als in frisch abgeschreckten. Man

<sup>30)</sup> C. Kittel, „Introduction to Solid State Physics“, New York-London 1953, S. 40.

sollte deshalb erwarten, daß die Kristalle durch die Lagerung lichtempfindlicher werden, was jedoch nicht der Fall ist.

Trotzdem ist es möglich, den experimentellen Befund im Rahmen dieser Modellvorstellung zu deuten. Wir werden aber sehen, daß wir dann den Gültigkeitsbereich der Massenwirkungsgleichungen einschränken müssen, mit denen bisher<sup>6)</sup> auch bei tiefen Temperaturen gerechnet wurde, wo sich die Kristalle nicht im Gleichgewichtszustand befinden.

Bei hohen Temperaturen sind zwischen den Gitterbausteinen und Fehlstellen folgende Reaktionen möglich<sup>31)</sup>:



Bezeichnet man die Gitterkonzentrationen wie in <sup>31)</sup> und betrachtet diejenige der Silber- und Bromionen auf Gitterplätzen ( $\text{Ag}_G$  bzw.  $\text{Br}_G$ ) als konstant, so entsprechen diesen Reaktionen die folgenden Massenwirkungsgleichungen:

$$x_{\square} \cdot x_{\square A} = k \quad (1a)$$

$$x_{\square A} \cdot x_{\square B} = k_1 \quad (2a)$$

$$\frac{x_{\square A} \cdot x_{\square B}}{x_{\square AB}} = k_2 \quad (3a)$$

$$\frac{x_{\square} \cdot x_3}{x} = k_3 \quad (4a)$$

$$\frac{x_{\square B} \cdot x_2}{x_2} = k_4 \quad (5a)$$

Um das thermische Verhalten der Zusatzabsorption (vgl. § 2a und Abb. 20) erklären zu können, muß man annehmen, daß mindestens eine der beiden Reaktionen (4) und (5) bei tiefer Temperatur völlig eingefroren ist. Bei Zimmertemperatur kann diese Reaktion nur in einer Richtung (in obiger Darstellung von links nach rechts) vonstatten gehen. Wegen der geringeren Beweglichkeit der  $\text{Br}'_{\square}$  gegenüber den  $\text{Ag}'_{\square}$  wird dies die Reaktion (5) sein. Nach dem Abschrecken liegt ein bestimmter Bruchteil der zugesetzten Fremdanionen dissoziiert vor. Da dieser Bruchteil bei verschiedenen Konzentrationen derselbe ist (Abb. 1 und 2), muß man folgern, daß sich während des Abschreckens selbst keine Störstellenassoziation abspielt, sondern die bei hoher Temperatur entsprechend den Gl. (1a) bis (5a) vorliegenden Konzentrationen tatsächlich abgeschreckt werden. Durch Abkühlen auf die Temperatur der flüssigen Luft läßt sich dieser Zustand fixieren. Aus (1a) und (2a) sowie (4a) und (5a) ergibt sich

$$\frac{x_{\square}}{x_{\square B}} = \frac{k}{k_1} = \frac{k_3 x}{k_4 x_2} = \text{konst.} \quad (6)$$

<sup>31)</sup> O. Stasiw, „Halbleiterprobleme II“, herausgegeben von W. Schottky (Vieweg & Sohn), Braunschweig 1955.

$k$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  sind hier die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die hohe Temperatur, von welcher der Kristall abgeschreckt wurde. Man sieht daraus, daß einer bestimmten Konzentration isolierter Bromionenlücken ( $x_{\square B}$ ) auch eine bestimmte Konzentration freier Silberionen auf Zwischengitterplatz ( $x_O$ ) entspricht und auch die Konzentration der Frenkelschen ( $x$ ) und Schottkyschen ( $x_s$ ) Assoziate in einem festen Verhältnis zueinander steht.

Wird der Kristall bei Zimmertemperatur gelagert, entstehen neue Assoziate, Reaktion (5) verläuft von links nach rechts. Die Konzentration der Bromionenlücken nimmt ab, die der Schottkyschen Assoziate nimmt zu. Wie das Experiment zeigt, ist die Lichtempfindlichkeit der Kristalle kleiner geworden, obwohl die Konzentration der Elektronenfänger zugenommen hat. Das kommt daher, weil auch die Konzentration der Silberionen auf Zwischengitterplatz, die zur Stabilisierung der photochemischen Reaktionsprodukte notwendig sind, kleiner geworden ist. Während der Lagerung muß also auch Reaktion (4) von links nach rechts abgelaufen sein.

In den bisherigen Arbeiten wurde (oft stillschweigend) angenommen, daß die beim photochemischen Prozeß verbrauchten  $S_G$ -Ionen durch Dissoziation Frenkelscher Assoziate (Rückreaktion (4)) nachgeliefert werden. Die Versuche haben nun gezeigt, daß dies bei tiefen Temperaturen nicht der Fall ist. Die Sättigungskonzentration müßte sonst unabhängig davon sein, wieviel dissoziierte  $S_G$ -Ionen zu Beginn der Bestrahlung vorhanden sind. Auf die Gl. (4a) und (5a) angewendet bedeutet dieses Ergebnis:  $k_3$  und  $k_4$  sind bei tiefen Temperaturen nicht konstant. Obige Massenwirkungsgleichungen sind also hier nicht mehr anwendbar.

Herrn Prof. Stasiw möchte ich für das stete Interesse danken, welches er dem Fortgange der Arbeit entgegenbrachte, sowie für zahlreiche Diskussionen, aus denen ich manche Anregung für die Deutung der Meßergebnisse schöpfen konnte.

Berlin-Adlershof, Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1956.



## Untersuchungen über den inneren Entmagnetisierungsfaktor

Von G. Vogler

Mit 2 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es wird über die Messung des inneren Entmagnetisierungsfaktors von Mischkörpern berichtet, bei denen kugelförmige, ferromagnetische Teilchen in einem unmagnetischen Stoff eingebettet sind.

In einem Ferromagnetikum, das nicht die Form eines unendlich langen Stabes oder Ringes hat, setzt sich das Feld aus dem Spulenfeld und dem entmagnetisierenden Feld des Körpers zusammen. Man schreibt dann allgemein

$$H_E = H_{Sp} - N_F J, \quad (1)$$

wobei  $N_F$  der Entmagnetisierungsfaktor der Probe ist, der sich bei einem Ellipsoid streng berechnen läßt und unabhängig vom Feld ist. Er beträgt z. B. für die Kugel  $\frac{4}{3} \pi$  und für die Platte  $4 \pi$ .

Wir wollen uns eine Vielzahl ferromagnetischer Scheiben (Abb. 1) mit kleinem Abstand so hintereinander angeordnet denken, daß ihre Flächen senkrecht zum Feld stehen. Sie bilden dann einen sehr langen Zylinder, der aus ferromagnetischen Scheiben und Zwischenräumen besteht und dessen äußerer Entmagnetisierungsfaktor praktisch Null ist. Wenn man die Hystereseschleife oder Kommutierungskurve eines solchen Körpers aufnimmt, dann hängt die Steilheit der Kurve vom Abstand der ferromagnetischen Scheiben ab. Die steilste Kurve erhält man, wenn alle Scheiben ohne Zwischenraum aneinander liegen. Um die Größe der Scherung zu charakterisieren, ordnen wir ihr einen Faktor zu, den wir den inneren Entmagnetisierungsfaktor nennen. Er hängt im allgemeinen vom Abstand der Scheiben und von der Feldstärke ab. In der Praxis kann man den inneren Entmagnetisierungsfaktor nicht in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand der ferromagnetischen Körper angeben, sondern muß ihn über dem relativen Ferromagnetikumsgehalt (Ferromagnetikum pro  $\text{cm}^3$ ) auftragen. Für verschiedene magnetische Untersuchungen — z. B. bei Néel-Magneten und der Streufeldstriktion — interessiert der Verlauf des inneren Entmagnetisierungsfaktors in Abhängigkeit vom relativen Eisengehalt und von der Feldstärke.



Abb. 1. Scheibenanordnung

Wir wollen nun zuerst den inneren Entmagnetisierungsfaktor für obige idealisierte Plattenanordnung berechnen und dann über Meßergebnisse an kugelförmigen Teilchen berichten. Den Verlauf des inneren Entmagnetisierungsfaktors in Abhängigkeit vom relativen Ferromagnetikumsgehalt kann man selbstverständlich nur berechnen, wenn die ferromagnetischen Teilchen im Mischkörper homogen magnetisiert sind. Wir benutzen für die Betrachtungen unsere obige Anordnung. Dabei soll die Dicke der verwendeten Eisen-scheiben gegenüber ihrer Höhe und Breite sehr klein sein. Unter dieser Voraussetzung darf man annehmen, daß beim Anlegen eines äußeren Feldes  $H_E$ , die Scheiben homogen magnetisiert werden. Bekanntlich gilt dann wegen  $\int H dl = I \cdot w$ , daß

$$H_E d_E + H_L d_L = H_{Sp} (d_E + d_L) \quad (2)$$

ist. Es sollen  $H_E$  und  $H_L$  die Felder im Ferromagnetikum und in Luft,  $B_E$  und  $B_L$  die Flußdichten,  $v_E$  und  $v_L$  das relative Eisenvolumen und Luftvolumen und  $d_E$  und  $d_L$  die Scheibendicke des Ferromagnetikums und der Scheibenabstand sein. Für die beiden relativen Volumenanteile gilt:

$$v_E + v_L = 1. \quad (3)$$

Das relative Luftvolumen läßt sich durch die Scheibendicke ausdrücken.

$$v_L = \frac{d_L}{d_E + d_L}. \quad (4)$$

Da die  $B$ -Linien in Feldrichtung stetig durch die Platten gehen, ist

$$B_E = B_L = H_E + 4\pi J, \quad (5)$$

wobei  $J$  die Magnetisierung im Ferromagnetikum ist. Durch die Auflösung von (2) nach  $H_E$  erhalten wir unter Benutzung von (3), (4) und (5)

$$H_E = H_{Sp} - 4\pi(1 - v_E)J.$$

Bei unserer obigen Plattenanordnung muß an Stelle des Entmagnetisierungsfaktors der Form [siehe (1)] — wie wir ihn nennen wollen — der innere Entmagnetisierungsfaktor  $N_i$  stehen, so daß

$$H_E = H_{Sp} - N_i J = H_{Sp} - 4\pi(1 - v_E)J \quad (6)$$

ist. Daraus läßt sich ohne weiteres entnehmen, daß für den inneren Entmagnetisierungsfaktor unserer Plattenanordnung die Beziehung

$$N_i = 4\pi(1 - v_E) = N_F(1 - v_E) \quad (7)$$

gilt.

Mit abnehmendem relativem Eisengehalt  $v_E$  nimmt der innere Entmagnetisierungsfaktor zu. Für die beiden Grenzfälle  $v_E = 0$  und  $v_E = 1$  erhalten wir den Entmagnetisierungsfaktor der Platte und des unendlich langen Stabes. Die Formel gilt selbstverständlich nur für den Fall, daß die Scheiben homogen magnetisiert sind. Diese Voraussetzung trifft im allgemeinen nur in der Sättigung zu. Unterhalb der Sättigung muß der innere Entmagnetisierungsfaktor experimentell ermittelt werden.

Für unsere Meßversuche haben wir Karbonyleisenkugeln in einem Kunststoff eingebettet. Ganz analog unserer Plattenanordnung verhalten sich diese Kunststoff-Eisen-Gemische. Ein Meßkörper, der nur aus Karbonyleisen besteht, also den Packungsfaktor 1 hat, wird die steilste Magnetisierungskurve

aufweisen. Je weniger Eisen und je mehr Kunststoff in den Proben enthalten ist, um so flacher verlaufen ihre Magnetisierungskurven. Diese Scherung wird durch den inneren Entmagnetisierungsfaktor hervorgerufen. Es ist daher möglich, aus der Scherung der Hystereseschleife oder der Kommutierungskurve den inneren Entmagnetisierungsfaktor zu bestimmen, wenn man die Messung der Magnetisierung der Kunststoff-Eisen-Gemische an Ringen oder sehr langen Proben durchführt, so daß der äußere Entmagnetisierungsfaktor vernachlässigt werden kann. Die aus den gescherten Magnetisierungskurven für verschiedene Feldstärken ermittelten Werte des inneren Entmagnetisierungsfaktors wurden in Abb. 2 eingetragen. Die Proben mit 2, 9, 20, 31, 40 und 50 % Eisen sind Kunststoff-Eisen-Gemische. Die Proben mit 70 und 89 % Eisen bestehen aus gepreßtem Karbonyleisenpulver. Die Meßwerte der Kunststoff-Eisen-Gemische sind in Abb. 2 als schwarze Kreuze eingetragen. Die schwarzen Ringe stellen die zu den Kurven gehörigen Werte des gepreßten Karbonyleisens dar. In der Sättigung wird der Verlauf des inneren Entmagnetisierungsfaktors  $N_i$  durch  $N_i = N_F(1 - v_E)$  wiedergegeben, wobei für  $N_F$  der Entmagnetisierungsfaktor der Kugel  $\left(\frac{4}{3}\pi\right)$  eingesetzt werden muß.

Mit wachsender Feldstärke nähern sich die Kurven für  $N_i$  der Sättigungsgeraden. Die hochprozentigen Proben erreichen die Sättigung und damit die Gerade eher als die mit geringem Eisengehalt. Daher ist es auch verständlich, daß alle Proben mit einem  $v_E$  größer 0,89 bereits bei 1400 Oe auf der Geraden liegen, während die anderen Proben noch recht weit von ihr entfernt sind. In Abb. 2 fallen die Meßpunkte (Punkt und Ring) der Probe mit  $v_E = 0,89$  für 1400 und 3000 Oe aufeinander, weil die inneren Entmagnetisierungsfaktoren, die auf der Sättigungsgeraden liegen, von der Feldstärke unabhängig sind.

Eine Probe mit nur einer Kugel, also  $v_E = 0$ , hat ein  $N_i$  von  $\frac{4}{3}\pi$ . Könnte man aus dem Karbonyleisen eine Probe mit dem Packungsfaktor 1, also nur Eisen ohne Hohlräume, pressen, so würde ihr innerer Entmagnetisierungsfaktor Null sein. Durch diese Überlegung erhalten wir die beiden Grenzpunkte in unserem Diagramm, die auf der Geraden liegen und auch unterhalb der Sättigung feldstärkeunabhängig sind.

Zusammenfassend kann man über den inneren Entmagnetisierungsfaktor folgendes sagen. Der innere Entmagnetisierungsfaktor wird mit wachsender Feldstärke immer größer. In der Sättigung kann er durch die Formel  $N_i = N_F(1 - v_E)$  wiedergegeben werden. Je nach dem relativen Eisengehalt wird der Sättigungswert von  $N_i$  bei kleineren oder größeren Feldstärken erreicht.

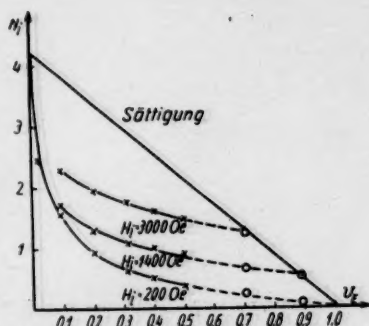


Abb. 2. Abhängigkeit des inneren Entmagnetisierungsfaktors  $N_i$  kugelförmiger Eisenteilchen vom relativen Eisengehalt für verschiedene Feldstärken

Außer vom reinen Formfaktor  $N_F$  des Einzelteilchens hängt der Verlauf der  $N_i(v_E)$ -Kurven von der Permeabilität des verwendeten Materials ab. Nur in der Sättigung kann man den Verlauf von  $N_i$  unabhängig von der Permeabilität und der Feldstärke angeben.

Dem Direktor des Physikalischen Institutes der Universität Jena, Herrn Prof. Dr. W. Schütz, bin ich für sein stets förderndes Interesse zu besonderem Dank verpflichtet.

Jena, Institut für Magnetische Werkstoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1956.

UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARY

As  
calcul  
usual  
in Pe

A  
Fern  
The  
devel  
R  
Tho  
R  
distr  
L  
equa  
or ve  
regio  
nomi  
at le  
spher  
Leg  
M  
elect  
Hur  
meth

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9

38, 3

A

# Thomas-Fermi Model for Diatomic Hydrides

By Yatendra Pal Varshni

With 1 Figure

## Abstract

Assuming a simple model, force constants of diatomic hydrides have been calculated by Thomas-Fermi method. Though the calculated values are usually lower than the observed ones, the trend of variation of force constants in Periodic Table is well reproduced.

## Introduction

After the formulation of the statistical model of atom by Thomas<sup>1)</sup> and Fermi<sup>2)</sup>, it was natural that attempts were made to extend it to molecules. The earliest attempts were due to Goldstein<sup>3)</sup> and Hund<sup>4)</sup>. For later developments reference may be made to Gombás<sup>5)</sup>.

Recently there have been several contributions on the application of Thomas-Fermi (T. F) theory to molecules.

Reiss and Saltsburg<sup>6)</sup> have investigated the asymmetry of inner electron distribution in homonuclear diatoms.

Lopuszanski<sup>7)</sup> obtained the analytical solutions of the Thomas-Fermi equation for neutral molecules with axial symmetry at distances very large or very small compared with the internuclear distances. In the intermediate regions these solutions can be combined using an interpolation with polynomials. In agreement with previous workers, it was found that the solutions at large distances from the nuclei is the superposition of the solution for spherical symmetry and a corrective term in the form of a development into Legendre spherical functions.

March<sup>8)</sup> and Coulson, March and Altmann<sup>9)</sup> have investigated the electron distribution in Benzene using the T. F. method as employed by Hund. Comparison with the distribution calculated by the molecular orbital method was reasonably good, and as far as comparison is valid the results

<sup>1)</sup> L. H. Thomas, Proc. Cambridge philos. Soc. **23**, 542 (1927)

<sup>2)</sup> E. Fermi, Z. Physik **48**, 73 (1928); **49**, 550 (1928).

<sup>3)</sup> L. Goldstein, C. R. Acad. Sci. **190**, 1502 (1930).

<sup>4)</sup> F. Hund, Z. Physik **77**, 12 (1932).

<sup>5)</sup> P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms, Springer-Vienna 1949.

<sup>6)</sup> H. Reiss and H. Saltsburg, J. chem. Physics **18**, 1461 (1950).

<sup>7)</sup> J. Lopuszanski, Acta Phys. Polon. **10**, 213 (1951).

<sup>8)</sup> N. H. March, Acta. Cryst. **5**, 187 (1952).

<sup>9)</sup> C. A. Coulson, N. H. March and S. Altmann, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **38**, 372 (1952).

were in reasonable agreement with X-Ray results of Robertson and his co-workers for naphthalene.

March<sup>10)</sup> has also extended the T. F. method to molecules with tetrahedral and octahedral symmetry in the approximation in which the nuclei of the outer atoms are smeared out over the surface of a sphere. Comparison with the results of the Hartree self-consistent-field method for methane (Buckingham, Massey and Tibbs<sup>11)</sup> shows that the charge distribution is somewhat poor while the potential is in good agreement. For  $\text{CCl}_4$ , however, the approximation of smoothing out of all the protons appears to break down. Bowers<sup>12)</sup> has made calculations for tetrachlorides and bromides of IVb group elements and found that the internuclear distances predicted are too small by a factor which varies from 4 to 3 as one goes from  $\text{CCl}_4$  to  $\text{PbCl}_4$ , while the force constants predicted are too high by a factor of the order of 1000 which, however, decreases as one goes from  $\text{CCl}_4$  to  $\text{PbCl}_4$ . March has given an alternative approximation in which the  $K$  and  $L$  shell electrons are compressed in the nucleus and the modified nuclear charges smoothed. Bowers estimated the modified nuclear charges from the experimental bond lengths and thence calculated the force constants. It was found that though they are of the right order of magnitude, the error varied from 70 % to 1 % as one passes from  $\text{CCl}_4$  to  $\text{PbCl}_4$ . However the trend of values was found to be opposite i. e. while the experimental values decrease from  $\text{CCl}_4$  to  $\text{PbCl}_4$ , the calculated values increase. (See also Ballinger and March<sup>13)</sup>.)

Glazer and Reiss<sup>14)</sup> have used the T. F. method to compute the dipole moment of Iodine Chloride, and that of C-H bond<sup>15)</sup> in  $\text{CH}_4$ . Bonet and Bushkovitch<sup>16)</sup> and Brinkman<sup>17)</sup> have investigated  $\text{N}_2$ . Water molecule has been treated by Brinkman and Peperzak<sup>18)</sup>.

It would be obvious from above that not much work has been done in this field and so far as numerical values are concerned the results have been rather poor. The reasons for this can be summarised as follows.

The T. F. method does not take into account the exchange, which is a very important factor in molecular binding. In T. F. theory a potential function can be found applicable to all atomic numbers,  $Z$ , by a simple change in scale of linear dimensions. Dirac<sup>19)</sup> has extended the theory to include the effect of exchange forces. However the solutions of the modified equation do not lend themselves for the above mentioned similarity transformation and it is necessary to obtain the separate solutions for each  $Z$ . T. F. D. equation is considerably harder to work and in view of the fact that at times rather

<sup>10)</sup> N. H. March, Proc. Cambridge philos. Soc. 48, 665 (1952).

<sup>11)</sup> R. A. Buckingham, H. S. W. Massey and S. R. Tibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) 178, 119 (1941).

<sup>12)</sup> W. A. Bowers, J. chem. Physics 21, 1117 (1953).

<sup>13)</sup> R. A. Ballinger and N. H. March, Nature 174, 179 (1954); Proc. Cambridge philos. Soc. 51, 504, 517 (1955).

<sup>14)</sup> H. Glazer and H. Reiss, J. chem. Physics 21, 903 (1953).

<sup>15)</sup> H. Glazer and H. Reiss, J. chem. Physics 23, 937 (1955).

<sup>16)</sup> J. V. Bonet and A. V. Bushkovitch, Physic. Rev. 85, 707 (1952); J. chem. Physics 21, 2199 (1953); An. Real. Soc. Espan Fis. Quim. 51, 91 (1955).

<sup>17)</sup> H. C. Brinkman, Physica 20, 44 (1954).

<sup>18)</sup> H. C. Brinkman and B. Peperzak, Physica 21, 48 (1955).

<sup>19)</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge philos. Soc. 26, 376 (1930).



violent approximations have to be made in applying the statistical theory to molecular problems, it is doubtful that any major improvement can be made in working with T. F. D. rather than with the simpler T. F. theory.

It seems probable that in the regions of phase space occupied by valence electrons (the most important electrons in the molecular problem) the „maximum density“ requirement (Mayer and Mayer<sup>20</sup>) is not fulfilled (Glazer and Reiss<sup>14</sup>) i. e. all of the lowest quantum states are not occupied by the electrons. Since the T. F. method is founded on the assumption that the electrons constitute a totally degenerate gas its validity is weakened by this circumstance. However, there is one more aspect of this question. While the above situations seems to be true when the valence electrons in an isolated atom are concerned, the situation may not be so bad in a molecule where there is a concentration of electron density in the direction of a bond.

It may be added that often the application of the method to molecules (non-spherical fields) involves the solution of a nonlinear boundary value problem in more than one dimension. Solutions of such problems even through approximations, involve the use of tedious numerical procedure.

In the present paper we will apply the T. F. theory to the comparatively simple problem of diatomic hydrides.

As a crude model we can imagine a diatomic hydride  $AH$ , as a proton embedded in the electronic cloud of the ion  $A^-$ . Such a model for Hydrogen halides has been used by Pauling<sup>21</sup>, Kirkwood<sup>22</sup>, Fajans and Bauer<sup>23</sup>) and others.

Lovera<sup>24</sup>) represented the electronic density of the ion by an Hydrogen like function with spherical symmetry and deduced a formula for vibrational frequency of hydrides which gave results in satisfactory agreement with experiment.

Platt<sup>25</sup>) used a slightly different model. Instead of the ion, he assumed that the proton is imbedded in the electronic cloud of the united atom ( $A + 1$ ). From a crude application of the perturbation theory, he showed that  $r_e$  and  $k_e$  can be calculated in a simple manner. Similar expressions were obtained by Lovera<sup>24</sup>).

Starting with the united atom, suppose we remove one proton from the nucleus, keeping the electronic charge density fixed, as though this were a small perturbation. Let  $r_1$  be the radius at which the effective nuclear charge is unity-this is the radius beyond which lie a total number of 1 electron. If the proton is now placed outside  $r_1$ , it will be attracted by the excess negative charge. Inside, it will be repelled. Thus  $r_1$  will equal to  $r_e$ , the inter-nuclear equilibrium distance.

$$r_e = r_1. \quad (1)$$

A small displacement,  $dr$ , outward from this position,  $r_1$ , will subject the proton to the attraction of the added shell of charge. If  $n(r)$  is the electron

<sup>20</sup>) J. E. Mayer and M. G. Mayer, Statistical Mechanics John Wiley and Sons, Inc., New York 1940, Chap. 16.

<sup>21</sup>) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181 (1927).

<sup>22</sup>) J. G. Kirkwood, Physik. Z. **33**, 259 (1932).

<sup>23</sup>) K. Fajans and N. Bauer, J. chem. Physics **10**, 410 (1942).

<sup>24</sup>) G. Lovera, N. Cimento **5**, 181 (1948).

<sup>25</sup>) J. R. Platt, J. chem. Physics **18**, 932 (1950).

density, then

$$dF = -4\pi r^2 \cdot n(r_1) dr \cdot e^2/r^2.$$

So that

$$k_e = -dF/dr = 4\pi e^2 n(r_1) = 4\pi e^2 n(r_e). \quad (2)$$

Now, we can calculate  $r_e$  from (1). However, it is a well known fact that the T. F. atom does not give the periodic variation of properties and it is not difficult to see that (1) will also fail to give the periodic variation in  $r_e$ . Hence, calculation of  $r_e$  have not been thought to be worth-while.

Next we come to  $k_e$ , for which we will make use of the experimental  $r_e$ . For calculating  $k_e$  from (2), we require the electron density.

### Expression for Force Constant

In Thomas-Fermi theory, the electrons are pictured as moving in an electrostatic potential  $\Phi$  due to the nucleus and to the charge cloud of the electrons themselves. Electrons are supposed to have all energies upto a maximum of  $-e\Phi_0$ . The maximum kinetic energy is, then, at any point  $(x, y, z)$  equal to  $e(\Phi - \Phi_0)$  and hence the maximum momentum of any electron at that point will be given by<sup>26)</sup>

$$\begin{aligned} \frac{p_{\max}^2}{2m} &= e(\Phi - \Phi_0) \\ \text{or } p_{\max} &= [2me(\Phi - \Phi_0)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (3)$$

We now assume that a volume  $\delta V$  can be chosen at any point containing a large number of wavelengths ( $h/p$ ) but such that  $\Phi - \Phi_0$  is virtually constant within it. With this assumption, assuming that all electrons are in the lowest state, and that they obey the Pauli exclusion principle (two electrons in each quantized state), it follows that if  $n(x, y, z)$  is the electron density,

$$n(x, y, z) = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{p_{\max}}{h} \right)^3.$$

Substituting for  $p_{\max}$  from equation (3) we have

$$n(x, y, z) = \frac{8\pi}{3h^3} (2me(\Phi - \Phi_0))^{3/2}. \quad (4)$$

The potential function is now determined by the Poisson expression

$$\nabla^2 \Phi = -4\pi \rho$$

where  $\rho$  (the charge density)  $= -ne$ .

Thus

$$\nabla^2 \Phi = \alpha (\Phi - \Phi_0)^{3/2} \quad (5)$$

where

$$\alpha = \frac{32\pi^2 e}{3h^3} (2me)^{3/2}.$$

Assuming radial symmetry and introducing new variables

$$x = (Ze)^{1/3} \alpha^{1/3} r$$

$$\varphi = \frac{x(\Phi - \Phi_0)}{\alpha^{1/3} (Ze)^{1/3}}.$$

<sup>26)</sup> N. F. Mott and I. N. Sneddon, *Wave Mechanics and its applications*, Clarendon Press, Oxford 1948.

We can write equation (5) as

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}}. \quad (6)$$

The boundary conditions are

$$\lim_{x \rightarrow 0} \varphi(x) = 1$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi(x) = 0.$$

Analytical solutions of equation (6) for an atom have been given by Sommerfeld<sup>27, 28)</sup> and the numerical ones by Fermi<sup>2)</sup>, Baker<sup>29)</sup>, Bush and Caldwell<sup>30)</sup> (by differential analyser), Miranda<sup>31)</sup>, Gombás<sup>5)</sup> and others.

Now

$$k_e = 4\pi e^2 n(r_e)$$

$$= 4\pi e^2 n$$

$$= 4\pi e^2 \cdot \frac{8\pi}{3\hbar^3} \{2me(\Phi - \Phi_0)\}^{1/2}$$

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{\varphi \alpha^{1/2} (Ze)^{1/2}}{(Ze)^{1/2} \alpha^{1/2} r_e} = \frac{Ze\varphi}{r_e}$$

$$k_e = \frac{32\pi^2 e^3}{3\hbar^3} \left\{ \frac{2me \cdot Ze\varphi}{r_e} \right\}^{1/2} \quad (7)$$

$$= \frac{32\pi^2 e^3}{3\hbar^3} (2me^2)^{1/2} \left\{ \frac{Z\varphi}{r_e} \right\}^{1/2}$$

$$= 7.1915 \cdot 10^{-7} \left\{ \frac{Z\varphi}{r_e} \right\}^{1/2}.$$

We represent the nuclear charge of the united atom by  $Z_u (= Z + 1)$ .

Thus

$$k_e = 7.1915 \cdot 10^{-7} \left\{ \frac{Z_u \varphi}{r_e} \right\}^{1/2} \quad (8)$$

$$r_e = \frac{Z_u^{1/2}}{.88534} \cdot \frac{r_e}{a_0} = \frac{Z_u^{1/2} \cdot r_e}{.4683 \cdot 10^{-8}} \quad (9)$$

If  $r_e$  be in Angstroms

$$r_e = \frac{Z_u^{1/2} \cdot r_e}{.4683} \quad (10)$$

$$k_e = 7.1915 \cdot 10^5 \left\{ \frac{Z_u \varphi}{r_e} \right\}^{1/2} \quad (11)$$

The calculated values are recorded in Table I, a long with Platt's calculated values from Slater functions, and observed and some estimated values.  $r_e$  is given in Angstroms and  $k_e$  in  $10^5$  dynes/cm. (Des.). For  $\varphi$ , Bush and Caldwell's table was used. For intervening values of  $x$ , following method was employed:

<sup>27)</sup> A. Sommerfeld, R. C. Accad. Naz. Lincei 15, 788 (1932).

<sup>28)</sup> A. Sommerfeld, Z. Physik 78, 283 (1932).

<sup>29)</sup> E. B. Baker, Physic. Rev. 36, 630 (1930).

<sup>30)</sup> V. Bush and S. H. Caldwell, Physic. Rev. 38, 1898 (1931).

<sup>31)</sup> C. Miranda, Mem. Accad. Ital. 5, 283 (1934).

Table I

Group	Dia- tom	$Z_n$	$r_e$	$x_e$	$\varphi$	$k_e$ calc. Varshni (T. F.)	$k_e$ Platt (Slater)	$k_e$ obs. and estimated	$N$
1a	H <sub>2</sub>	2	.7417	1.995	.244	3.84	5.21	5.734	.92
	LiH	4	1.595	5.408	.0694	.522	.93	1.026	.72
	NaH	12	1.887	9.226	.0284	.552	.72	.781	1.0
	KH	20	2.244	13.01	.0147	.341	.38	.5614	.91
	RbH	38	2.376	16.99	.0083	.35	.26	.5148	1.04
1b	CsH	56	2.494	20.37	.0056	.32	.20	.467	1.06
	FrH	88	2.57eS <sub>3</sub>	24.41	.0037	.33			1.12
	CuH	30	1.463	9.707	.0258	2.77	1.61	2.20	2.29
	AgH	48	1.617	12.55	.0157	2.29	1.98	1.892	2.34
	AuH	80	1.538	11.24	.0195	7.34	4.85	3.138	4.74
2a	BeH	6	1.343	4.905	.0810	1.19	2.01	2.263	1.08
	MgH	13	1.731	8.692	.0313	.819	1.35	1.274	1.19
	CaH	21	2.002	11.90	.0174	.561	.81	.977	1.13
	SrH	39	2.145	15.53	.0101	.566	.52	.854	1.26
	BaH	57	2.234	18.34	.0070	.54	.37	.809	1.33
2b	RaH	89	2.31eS <sub>3</sub>	23.60	.0039	.42			1.22
	ZnH	31	1.594	10.69	.0215	1.94	1.99	1.511	2.01
	CdH	49	1.762	13.77	.0130	1.56	1.81	1.204	2.01
	HgH	81	1.740	16.08	.0094	2.08	2.18	1.137	2.49
	BH	6	1.232	4.78	.0836	1.88	2.65	(3.044)	1.26
3b	AlH	14	1.646	8.47	.0329	1.14	1.84	1.62	1.33
	GaH	32	1.72eS <sub>3</sub>	11.66	.0182	1.42		1.42eS <sub>3</sub>	1.78
	InH	50	1.838	14.45	.0118	1.31		1.28	1.87
	TlH	82	1.87	17.35	.0079	1.47	1.76	1.142	2.14
	CH	7	1.12	4.575	.0896	3.01	3.35	4.482	1.55
4b	SiH	15	1.52	8.013	.0362	1.54	2.58	(2.479)	1.56
	GeH	33	1.66eS <sub>3</sub>	11.37	.0190	1.67		1.87eS <sub>3</sub>	1.92
	SnH	51	[1.785]	14.14	.0123	1.50		(1.469)	1.99
	PbH	83	1.819	17.13	.0081	1.59		1.445	2.22
	NH	8	1.038	4.433	.0939	4.43	3.82	(6.03)	1.84
5b	PH	16	[1.433]	7.711	.0389	2.11	3.01	(3.257)	1.75
	AsH	34	1.58 eS <sub>3</sub>	10.93	.0206	2.12		2.43 eS <sub>3</sub>	2.12
	SbH	52	1.76eS <sub>3</sub>	14.03	.0125	1.14		2.05eS <sub>3</sub>	2.06
	BiH	84	1.809	16.91	.0084	1.75	2.49	1.706	2.32
	OH	9	.971	4.28	.0982	6.24	4.17	7.792	2.15
6b	SH	17	[1.35]	7.411	.0418	2.75	3.51	4.193L <sub>2</sub>	1.98
	SeH	35	1.50eS <sub>3</sub>	10.48	.0224	2.72		3.18eS <sub>3</sub>	2.34
	TeH	53	1.69eS <sub>3</sub>	13.56	.0134	1.96		2.53eS <sub>3</sub>	2.24
	PoH	85	1.77eS <sub>3</sub>	16.62	.0087	1.94		2.1eS <sub>3</sub>	2.42
	MnH	26	1.731	10.95	.0204	1.22	1.80	[1.295]	1.62
7a	FH	10	.9171	4.219	.1002	8.22	4.22	9.655	2.43
	ClH	18	1.275	7.136	.0444	3.57	4.30	5.157	2.23
	BrH	36	1.414	9.97	.0245	3.54	4.27	4.117	2.09
	IH	54	1.604	12.95	.0418	2.53	3.06	3.142	2.48
	AtH	86	1.68eS <sub>3</sub>	15.83	.0097	2.52		2.7eS <sub>3</sub>	2.7
8	FeH	27	[1.476]	9.456	.0270	2.50	2.12		2.16
	CoH	28	1.542	10.0	.0244	2.12	1.55	(2.084)	2.03
	NiH	29	1.475	9.68	.0260	2.72	1.64	(2.166)	2.22

e = estimated value.

L<sub>2</sub> = S. Leach, J. chem. Physics., **22**, 1261 (1954).S<sub>3</sub> = R. K. Sheline, J. chem. Physics **18**, 927 (1950); Force Constants of GaH and AtH have been freshly estimated by Shelines method.

For short ranges  $\log \varphi$  is linear with  $\log x$ , whence the intervening values can be easily interpolated.

Bush and Caldwell estimate their values to be correct to  $\frac{1}{2}\%$ . Further, interpolated values may have greater errors. Thus, the calculated  $k_e$  values are accurate to about  $1\frac{1}{2}\%$  only.

### Data

Experimental data have been taken from Herzberg<sup>32</sup>), except where otherwise indicated.

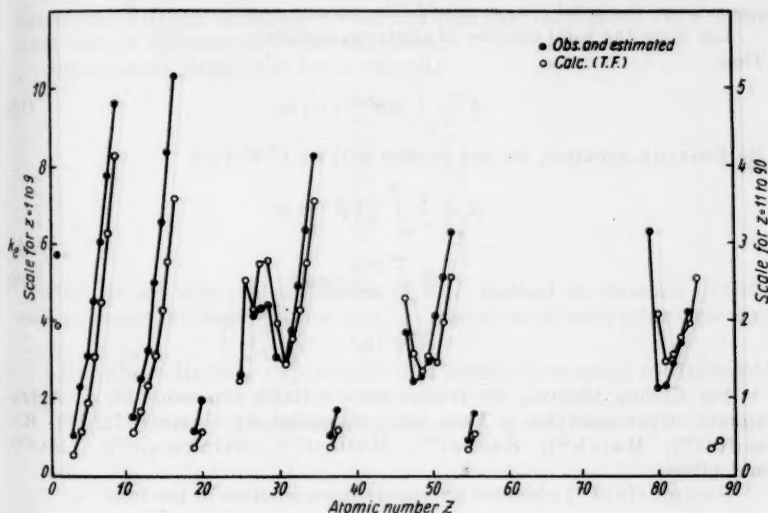


Fig. 1.

### Discussion

The comparison has been more explicitly made in fig. 1.

Several interesting results emerge from the comparison. The calculated values are of the right order of magnitude, viz.  $10^5$  dynes/cm. (Des.). Usually they are lower than the observed values.

Further, the calculated values account for the general trends and gross breaks in the curves quite well, though the numerical agreement is not good. These, of course, only reflect the alternation introduced by use of experimental values of  $r_e$ .

Sometimes the results obtained are even better than those by Slater functions. Consider 2nd period. Values for LiH, BeH, BH, and CH by T. F. method are lower than those from Slater functions and farther from real

<sup>32</sup>) G. Herzberg, Spectra of Diatomic molecules, D. Van Nostrand Co., Inc., New York 1950.

values. However, from NH the trend changes. NH, OH, and FH, on T. F. method, give better results than those by Slater functions.

As expected from the statistical model, the percentage errors decrease, as we go to heavier atoms.

In the above, we have used the hypothesis that outside  $r_e$ , a total of one electron lies. It would be interesting to examine how far this is true. Fajans and Bauer<sup>23)</sup> found for the Hydrogen halides that it was nearly two rather than one. It would not be quite fair to test this hypothesis on T. F. atom which gives a similar electron distribution to all atoms, irrespective of the shell structure, however this may show some crude regularities. It may be noted that Braunbek<sup>33)</sup> found that for atoms of similar electronic configurations, the total charge outside the atomic radii is nearly the same.

Let  $N$  be the total number of electrons outside  $r_e$ . Then

$$N = \int_{r_e}^{\infty} 4 \pi r^2 n(r) dr. \quad (12)$$

By Poisson equation, we can replace  $n(r)$  by  $V^2 \Phi / 4 \pi e$

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{e} \int_{r_e}^{\infty} V^2 \Phi \cdot r^2 dr \\ &= Z \int_{x_e}^{\infty} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \cdot x dx \\ &= Z \left[ \varphi(x_e) - x_e \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x_e} \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

For finding  $(d\varphi/dx)_{x_e}$  we require some suitable expression for  $\varphi$ . Approximate expressions for  $\varphi$  have been suggested by Sommerfeld<sup>28)</sup>, Rosental<sup>34)</sup>, March<sup>35)</sup>, Kerner<sup>36)</sup>, Moliere<sup>37)</sup>, Brinkman<sup>17)</sup>, Tietz<sup>38)</sup>, and others.

Sommerfeld<sup>28)</sup> obtained an approximate solution of the form

$$\varphi(x) = \left\{ 1 + \left( \frac{x}{a} \right)^d \right\}^{-c}.$$

In order that the boundary conditions may be satisfied, it may be shown that

$$a = 12^{1/3}, \quad cd = 3.$$

Sommerfeld suggested that  $c = 3.886$ ,  $d = .772$ . March<sup>35)</sup> later showed that for the correct normalised radial momentum distribution function  $c = 3.734$ ,  $d = .8034$ . We will utilize this Sommerfeld-March expression.

<sup>33)</sup> W. Braunbek, Z. Physik **79**, 701 (1932).

<sup>34)</sup> S. Rosental, Z. Physik **98**, 742 (1936).

<sup>35)</sup> N. H. March, Proc. Cambridge philos. Soc. **46**, 356 (1950).

<sup>36)</sup> E. H. Kerner, Physic. Rev. **83**, 71 (1951).

<sup>37)</sup> G. Moliere, Z. Naturforschg. **2a**, 133 (1947).

<sup>38)</sup> T. Tietz, J. chem. Physics **22**, 2094 (1954); **23**, 1167 (1955); Ann. Physik **15**, 186 (1955); Nuovo Cimento **1**, 955 (1955).



Substituting for  $\varphi(x)$  in (13), we easily get

$$N = \left[ \frac{1 + (1 + c d) \left(\frac{x_e}{a}\right)^d}{\left\{1 + \left(\frac{x_e}{a}\right)^d\right\}^{d+1}} \right] \cdot Z_u$$

$$= \frac{\left\{1 + 4 \left(\frac{x_e}{a}\right)^d\right\}}{\left\{1 + \left(\frac{x_e}{a}\right)^d\right\}^{d+1}} \cdot Z_u.$$

Values of  $N$  calculated by this expression have been tabulated in the last column of Table I.

Some regularities can be traced in atoms with similar electronic configurations. Roughly speaking we can say that for each group, it is a constant, though different for different groups.

Approximate values of  $N$  are as follows:

Group	$N$
1a	1
2a	1.2
3b	1.6
4b	1.9
5b	2
6b	2.2
7b	2.3
8	2.1

Thus we see that the application of F. T. method to diatomic hydrides leads to somewhat better results than have been found with other molecules.

Allahabad (India), Department of Physics, University of Allahabad.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1956.

# Ultrasonic Absorption by Steady Thermal Method

By S. Parthasarathy and S. S. Mathur

With 1 Figure

## Abstract

A new method of determining the ultrasonic absorption coefficients in liquids has been developed. A small cell containing a liquid is placed in the path of the ultrasonic beam produced in the liquid under investigation and is surrounded by a constant temperature bath. The steady difference in temperatures of the liquids in the cell and outside is measured for different positions of the cell along the path of the beam. The ultrasonic absorption coefficient  $\alpha/\nu^2$  is determined from such measurements.

## 1. Introduction

In a recent paper<sup>1)</sup> we have shown that the sound energy absorbed in a liquid contained in a short cell, placed in the path of the ultrasonic beam is proportional to the length of the ultrasonic path within the cell. This idea has been developed further and utilised for the determination of the ultrasonic absorption coefficient for various liquids. The values of  $\alpha/\nu^2$  for benzene, carbon tetrachloride, amylacetate and xylene, as obtained by this method have been reported earlier<sup>2)</sup> and were found to be in good agreement with the corresponding values obtained by other methods of measurement<sup>3)</sup>. In this paper, we describe the experiment in its details and give the results obtained in several liquids.

## 2. Principle

A beam of ultrasonic wave heats up the liquid, it passes through, due to partial absorption of sound energy. If this liquid is contained in a cell surrounded by a constant temperature bath, it attains a steady temperature when the rate of heating due to the passage of the ultrasonic beam is balanced by the loss of heat due to conduction from the liquid to the bath. If  $I_0$  be the intensity of the beam on entering the cell of length  $l$  filled with a liquid having amplitude absorption coefficient  $\alpha$  the rate at which energy is absorbed is given by

$$I_0 \{1 - \exp(-2\alpha l)\} = JH. \quad (1)$$

<sup>1)</sup> S. Parthasarathy, M. Pancholy and S. S. Mathur, "Sound absorption in liquids - Thermal Methods" under publication in "Annalen der Physik".

<sup>2)</sup> S. Parthasarathy and S. S. Mathur, "Ultrasonic absorption in liquids from thermal steady states" under publication in Nature.

<sup>3)</sup> J. J. Markham, R. T. Beyer and R. B. Lindsay, Rev. mod. Physics **23**, 353 (1951); D. Sette, Il. Nuovo Cimento **6**, 1 (1949); L. Bergmann, "Der Ultraschall" (1954).

$H$  being the heat produced due to the absorption of sound energy within the cell placed in a certain position and  $J$  the Joule's mechanical equivalent of heat. In the steady state this heat flows out due to conduction and maintains a temperature difference  $t$  between the liquid in the cell and the bath such that

$$I_0 \{1 - \exp. (-2 \alpha l)\} = k t \quad (2)$$

where  $k$  is a constant depending upon the geometry and the material of construction of the cell. The steady difference in temperature produced is proportional to the length of the cell for small values of  $l$ .

Utilising the basic equation (2), the absorption coefficient  $\alpha/v^2$  in liquids can be determined by intercepting the path of the ultrasonic beam produced in the experimental liquid by a small cell also filled with the same liquid at various places along the path of the beam. The liquid is surrounded by a constant temperature bath to take away the heat produced in the liquid at a constant rate under steady conditions.

If  $I_0$  be the intensity of the ultrasonic beam after entering the cell in its first position and  $t_1$  the steady difference in temperature produced then,

$$I_0 \{1 - \exp (-2 \alpha l)\} = k t_1. \quad (3)$$

On moving the cell along the beam through a distance  $x$ , the intensity of the beam on entering the cell in this position will be  $I_0 \exp (-2 \alpha x)$  and if it maintains a temperature difference  $t_2$  we have

$$I_0 \exp (-2 \alpha x) \{1 - \exp (-2 \alpha l)\} = k t_2. \quad (4)$$

From (3) and (4) it follows that

$$\exp (2 \alpha x) = \frac{t_1}{t_2}. \quad (5)$$

If the temperature difference  $t_1$  and  $t_2$  are measured with the help of a thermocouple

$$\exp (2 \alpha x) = \frac{\Theta_1}{\Theta_2}, \quad (5)$$

where  $\Theta_1$  and  $\Theta_2$  are the galvanometer deflections produced due to the temperature difference  $t_1$  and  $t_2$  respectively between the two junctions of the thermocouple. The absorption coefficient  $\alpha/v^2$  is then given by

$$\frac{\alpha}{v^2} = \frac{\log_e \Theta_1 - \log_e \Theta_2}{2 x v^2}, \quad (7)$$

which can be calculated as  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  and  $x$  are measured at the frequency of the ultrasonic beam.

### 3. Experiment

The cell used for holding the liquid was a double-walled cylindrical brass vessel. The two hollow cylinders forming the cell were held in position with the help of paxoline rings fitted between them at the ends. A small ebonite rod with two holes drilled along its length to carry thermocouple leads was fitted through the walls of the vessel, its lower end terminating at the inner surface of the cell. The inner diameter as well as the length of the cell was  $3/4$ ". The two faces of this cell were closed by thin mica windows about 1 mil thick held against the faces with the help of caps with circular aperture at its centre

to let the ultrasonic beam in and out of the cell, after partial absorption of its energy. To avoid leakage, thin cork washers were used between the mica and the cap. Copper and constantan wires entering the cell through the ebonite rod formed a thermojunction to record the temperature of the liquid within the cell.

To facilitate the motion of the cell along the path of the ultrasonic beam two guide rods running parallel to the beam were used. In fact the quartz crystal producing the ultrasonic beam and the guide rods were mounted on a common stand in such a way that the quartz crystal was at right angles to the guide rods. The stand was made out of a sheet of stainless steel bent at right angles at two points near the ends. Two parallel brass rods were fixed between the two vertical faces at the same height. The cell was placed between the rods and a circular hole of  $1\frac{1}{2}$ " diameter (smaller than the diameter of the cell) concentric with the cylindrical cell was drilled on one of the vertical faces. The crystal was mounted on the other side of this face and held

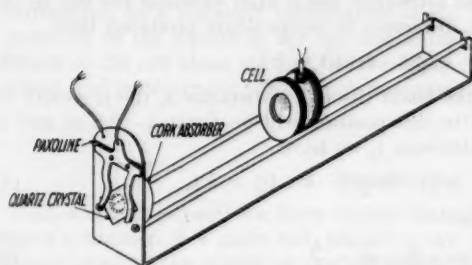


Fig. 1

against the opening with the help of phosphor bronze strips which were mounted on a paraxoline piece attached to the stand. The phosphor bronze strip and the stand served as the leads for the R. F. current to the crystal.

This stand was placed in a long tank filled with the liquid under investigation. The cell also filled

with the experimental liquid was placed on the guide rods and the other junction of the copper constantan thermocouple dipped in the liquid in the tank in the immediate neighbourhood of the cell. The thermocouple was connected to a very sensitive galvanometer. The tank was surrounded by a bath maintained at a constant temperature by running water at room temperature. The variation in temperature of the circulating water was within  $0.2^\circ\text{C}$ . throughout the day.

The experiment was conducted at a frequency of about 5 Mc/sec and the sound beam was produced by exciting a 1" square quartz crystal at its fundamental frequency. The R. F. power was supplied from an aircraft transmitter.

The aperture of the beam was controlled by using a cork absorber kept near the crystal which allowed only the beam passing through the circular aperture in the stand to proceed further, the other parts of the beam being completely absorbed by the cork absorber. This collimated beam could thus pass through the cell in all its positions axially and its cross-section was smaller than the inner diameter of the cell, thus avoiding the friction between the walls of the cell and the beam. Further, it provided some safe room in the cell for the thermojunction which could now be kept off the ultrasonic beam and thus read the temperature correctly. Reflection from the remote end of the tank was avoided by completely absorbing the beam with the help of a foam glass piece placed there. The ultrasonic intensity was kept constant

throughout the experiment by keeping the voltage across the crystal as measured by a vacuum tube voltmeter constant.

Because of the poor thermal conductivity of all organic liquids, the temperature of the liquid in the tank was not the same at all parts when traversed by the ultrasonic beam. In the steady state, however, the temperature at each place was constant though it varied slowly along the path of the beam.

Since the steady thermal state is essentially produced due to the temperature difference between the liquids in the cell and the liquid in its immediate

Table I  
Absorption Coefficient of Ultrasonic Beam in Liquids at about 5 Mc./sec

Liquid	Temp. °C	Frequency of the u.s. beam (Mc/sec)	Steady deflection in 1st position $\theta_1$ (cm)	2nd position $\theta_2$ (cm)	Distance between the two positions $x$ (cm)	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ from equation (7)	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ at about 5 Mc/sec by other me- thods <sup>2)</sup> 4)
1	2	3	4	5	6	7	8
1. Benzene	19	4.990	14.50 17.50 38.50	1.75 2.60 5.00	5 5 5	Ave- 849 766 812 820	At °C 900 22
2. Carbon tetra- chloride	18	4.990	30.90 29.40 34.10	10.80 10.50 12.10	5 5 5	422 414 417 416	500 20
3. Amyl acetate	19	4.990	36.90 32.90 36.00	23.40 21.20 23.10	5 5 5	183 177 179 178	166 29
4. Xylene	18	4.990	33.60 29.20 40.00 38.90	26.50 23.20 31.90 30.60	5 5 5 5	95 92 94 91 96	78 25
5. Iso-amyl alcohol	19	4.990	34.80 29.80 30.30	22.20 18.60 18.70	5 5 5	181 189 188 194	230 23
6. m-Nitro toluene	20	4.990	24.70 30.30 21.30	16.50 19.70 14.10	5 5 5	162 173 167 166	185 24
7. Toluene	23	4.975	12.50 12.50 9.44	9.44 6.90 6.90	5 10 5	113 120 120 127	123 30
8. Chlorobenzene	22	4.990	13.90 12.40 11.85	10.70 9.70 9.30	5 5 5	105 99 101 99	99 20
9. Cyclohexanone	24	4.970	9.51 9.93 9.00	7.15 7.60 6.80	10 10 10	58 54 56 57	59 23

<sup>4)</sup> S. Parthasarathy et al., J. Physique Radium 14, 541 (1953).

neighbourhood the second thermojunction was kept just outside the cell making contact with its outer surface. The temperature difference recorded in this position was used for calculations.

For liquids having absorption coefficient  $\alpha/\nu^2$  below  $100 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2$  there is a considerable dielectric heating<sup>5)</sup> near the crystal. If in such cases the cell is kept close to the crystal, the temperature difference produced is more than what will be produced by the sound beam alone. To minimise this effect the cell in such cases was kept at a fairly good distance from the crystal.

#### 4. Result

The absorption coefficient of the liquids chosen for this work varied from so low a value as  $50 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2$  to about  $900 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2$ , thus covering a wide range. The steady deflections  $\Theta_1$  and  $\Theta_2$  produced in the galvanometer due to the temperature difference between the two junctions of the thermocouple for the two positions of the cell are given in columns 4 and 5 of Table I. The distance between the two positions was 5 cm except for cyclohexanone and toluene; the first position being chosen arbitrarily for each set of observations. The values of  $\alpha/\nu^2$  obtained here (Table I) are compared with those got by other methods of measurement at about the same frequency.

#### 5. Discussion

It is seen from the Table that the results obtained by this method agree closely with the values obtained by other techniques. It is also to be noticed that the reproducibility of the results is good and that the values obtained lie within  $\pm 5\%$  of the mean value.

The merit of the experiment lies in its simplicity and the necessity of making only two measurements i. e. of temperature difference and the distance. Both of these can be read very accurately because they are recorded in the steady state conditions. The thermocouple arrangement for measuring directly the temperature difference adds to the accuracy of the experiment. Moreover, in this experiment, no corrections are necessary. There is, however, an inherent difficulty in the measurement of the temperature difference because of the small temperature gradient in the liquid. The error arising out of this cannot be completely avoided but can only be minimised as already explained.

<sup>5)</sup> S. Parthasarathy and V. Narasimhan, "Dielectric heating of quartz oscillating in several organic liquids" under publication in „Zeitschrift für Physik“.

New Delhi (India), National Physical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1956.



# Anwendung der dynamischen Grundgleichungen der klassischen Statistik

Von Paul Stefan Pütter

## Inhaltsübersicht

Ausgehend vom Liouvilleschen Satz wird zunächst eine Begründung der allgemeinen statistischen Grundgleichungen der Dynamik klassischer Systeme aus gleichen, kugelsymmetrischen Teilchen geliefert. Von dort führt die Einschränkung auf den Fall einfacher Stöße zur Maxwell-Boltzmannschen Stoßgleichung. Hier kann im stationären Fall die Verteilungsfunktion im Innern einer Wirkungssphäre angegeben werden. Auch ohne die Voraussetzung der einfachen Stöße erhält man im Gleichgewicht wieder Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeiten. Die Teilchendichte in der Umgebung eines Teilchens gehorcht einer barometrischen Höhenformel, die den Einfluß des gesamten Systems als Zusatzpotential enthält.

## Einführung

In einer vorhergehenden Veröffentlichung<sup>1)</sup> wurden die exakten dynamischen Grundgleichungen der klassischen Statistik abgeleitet für Systeme, die aus gleichen, kugelsymmetrischen Teilchen bestehen. Im folgenden sollen nun zwei einfache Anwendungen dieser Gleichungen gezeigt werden. Bei der ersten Anwendung handelt es sich darum, einen leichten Weg anzugeben, wie man für den Fall einfacher Stöße von der allgemeinen Statistik zur Maxwell-Boltzmannschen Stoßgleichung gelangt. Ein Beweis dafür, daß man im Falle einfacher Stöße aus der allgemeinen Statistik die Stoßgleichung erhält, wurde bereits von H. S. Green<sup>2)</sup> angegeben. Bei der zweiten Anwendung handelt es sich um eine einfache Integration im stationären Fall.

Zunächst wollen wir allerdings die in der ersten Veröffentlichung bereits eingeführten Funktionen noch einmal definieren und anschließend auch einen kurzen Beweis für die allgemeinen statistischen Grundgleichungen liefern.

## I. Definitionen

### a) Die Verteilungsfunktionen

Gegeben seien unendlich viele Systeme mit gleicher Teilchenzahl  $N$  und gleichen äußeren Bedingungen. Das mittlere Verhalten dieser Systeme soll statistisch untersucht werden. Die Teilchen und ihre Kraftfelder sollen kugel-

<sup>1)</sup> Paul Stefan Pütter, Zur Statistik der Systeme gleicher Teilchen, Ann. Physik, im Erscheinen.

<sup>2)</sup> Herbert S. Green, The Molecular Theory of Fluids, Amsterdam 1952.

symmetrisch sein. Als Ort eines Teilchens wird der Ort  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  seines Mittelpunktes im Orts- und Geschwindigkeitsraum angegeben. Der Systemzustand wird charakterisiert durch die Angaben der Orte und Geschwindigkeiten sämtlicher Teilchen in der Form  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{S}_N)$ . Da alle Teilchen einander gleich sind, ändert sich der Systemzustand nicht bei Vertauschung der Indexpaare.

Mit  $d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{S}_1$  wollen wir ein Volumelement an der Stelle  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1)$  bezeichnen. Dann sei

$$f_N(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{S}_N, t) d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{S}_1 \dots d\mathfrak{R}_N d\mathfrak{S}_N \quad (1)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein beliebig aus der Menge herausgegriffenes System zur Zeit  $t$  die Volumelemente  $(d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{S}_1), \dots, (d\mathfrak{R}_N d\mathfrak{S}_N)$  durch je ein Teilchen besetzt hat. Da die Teilchen alle einander gleich sind und daher nicht voneinander unterschieden werden, ändert sich der Wert der Funktion  $f_N$  nicht bei Vertauschung von Indexpaaren. Es ist also:

$$\begin{aligned} f_N(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, \dots, \mathfrak{R}_\mu, \mathfrak{S}_\mu, \dots, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{S}_N, t) \\ = f_N(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_\mu, \mathfrak{S}_\mu, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, \dots, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{S}_N, t). \end{aligned} \quad (2)$$

Weitere Funktionen  $f_n$  werden durch eine Rekursionsformal definiert. Es sei:

$$\begin{aligned} f_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t) \\ = \frac{1}{N-n} \int f_{n+1}(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_{n+1}, \mathfrak{S}_{n+1}, t) d\mathfrak{R}_{n+1} d\mathfrak{S}_{n+1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Die Bedeutung einer beliebigen Funktion  $f_n$  ist leicht zu erkennen. Es ist

$$f_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t) d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{S}_1 \dots d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{S}_n \quad (4)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem beliebig herausgegriffenen System zur Zeit  $t$  die Volumelemente  $(d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{S}_1), \dots, (d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{S}_n)$  durch je ein Teilchen besetzt sind. Wir werden den Ausdruck (4) auch einfach als die Wahrscheinlichkeit bezeichnen, daß die Volumelemente  $(d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{S}_1), \dots, (d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{S}_n)$  zur Zeit  $t$  durch je ein Teilchen besetzt sind. In allen Funktionen  $f_n$  sind die Indexpaare der Variablen vertauschbar.

Weiter werden wir noch Funktionen benötigen, die wir mit  $h_n$  bezeichnen wollen. Diese Funktionen lassen sich aus den Funktionen  $f_n$  definieren durch:

$$h_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}) = \frac{f_{n+1}(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t)}{f_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t)}. \quad (5)$$

Die Funktion  $h_n$  hat die Bedeutung der Teilchendichte an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  zur Zeit  $t$  im  $6$ -dimensionalen  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$ -Raum, wenn bekannt ist, daß die Stellen  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1), \dots, (\mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n)$  durch je ein Teilchen besetzt sind. Im  $h_n$  sind wieder die Indexpaare der links von  $t$  stehenden Variablen vertauschbar. Aus Gl. (3) erhält man auch sofort die Normierung der Funktionen  $h_n$ :

$$\int h_n(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, \mathfrak{S}_n, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}) d\mathfrak{R} d\mathfrak{S} = (N - n). \quad (6)$$

#### b) Die Kräfte

Von den Systemen sei angenommen, daß sie unter dem Einfluß eines äußeren Feldes stehen, und es sei daher:  $\mathfrak{F}_0(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t)$  die Kraft, die durch ein äußeres Feld zur Zeit  $t$  auf ein Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  ausgeübt wird. Die Wechselwirkung der Teilchen untereinander wird durch eine Kraft  $k$

ausgedrückt, und es sei  $k(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1|) (|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1|)$  die Kraft, die ein Teilchen, das sich an der Stelle  $\mathfrak{R}_1$  befindet, auf ein Teilchen ausübt, das sich an der Stelle  $\mathfrak{R}$  befindet.

Das Potential der Kraft  $k$  wollen wir mit  $\varphi$  bezeichnen:

$$k(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1|) (|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1|) = -\nabla_{\mathfrak{R}} \varphi(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1|). \quad (7)$$

Um die mittlere Kraft auf ein Teilchen ausdrücken zu können, definieren wir:

$$\begin{aligned} \mathfrak{K}(h_n, \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{R}_n, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{R}_k) \\ = \mathfrak{K}_0(\mathfrak{R}_k, \mathfrak{R}_k, t) + \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^n k(|\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_m|) (\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_m) \\ + \int h_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{R}) k(|\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}|) (\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}) d\mathfrak{R} d\mathfrak{B}. \end{aligned} \quad (8)$$

Die Bedeutung des Ausdrucks (8) ist leicht zu erkennen: Wir nehmen an, daß die Stellen  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1), \dots, (\mathfrak{R}_n, \mathfrak{B}_n)$  durch je ein Teilchen besetzt sind. Dann liefert der Ausdruck (8) die Kraft, die auf irgendeines dieser  $n$  Teilchen — wir wollen seinen Ort mit  $(\mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k)$  bezeichnen — im Mittel einwirkt. Für  $n = N$  ergibt sich exakt die Kraft, die auf das herausgegriffene Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k)$  einwirkt, da das Integral wegen  $h_N \equiv 0$  verschwindet. In  $\mathfrak{K}(h_n; \dots)$  sind wieder die Indexpaare aller links von  $t$  stehenden Variablen vertauschbar. Mit Hilfe der Gleichungen (3) und (5) erhält man aus (8) für  $k \neq n$  die Rekursionsformel:

$$\begin{aligned} (N - n + 1) f_{n-1}(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_{n-1}, t) \mathfrak{K}(h_{n-1}; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{R}_{n-1}, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k) \\ = \int f_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, t) \mathfrak{K}(h_n; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{R}_n, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k) d\mathfrak{R}_n d\mathfrak{B}_n \end{aligned} \quad (9)$$

## II. Die statistischen Grundgleichungen

### a) Die Gleichungen und ihre Begründung

Die allgemeinste Aussage über die Menge unserer Systeme macht die Funktion  $f_N$ . Eine Differentialgleichung für  $f_N$  erhält man leicht mit Hilfe des Liouvilleschen Satzes. In sehr vielen Fällen wird man sich aber mit den Aussagen begnügen, die aus den Funktionen  $f_n$  mit  $n < N$  folgen. Daher ist es auch von Interesse, die Differentialgleichungen aufzusuchen, denen die Funktionen  $f_n$  genügen müssen. Die allgemeine Form dieser Differentialgleichungen, die wir auch als die statistischen Grundgleichungen bezeichnen, lautet:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\partial}{\partial t} f_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, t) + \sum_{k=1}^n \mathfrak{B}_k \cdot \nabla_{\mathfrak{R}_k} f_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, t) \\ + \frac{1}{m} \sum_{k=1}^n \nabla_{\mathfrak{R}_k} \cdot [f_n(\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_n, t) \mathfrak{K}(h_n; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{R}_n, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k)]. \end{aligned} \quad (10)$$

(Dabei bedeutet  $m$  die Masse eines Teilchens.)

Wir wollen nun zunächst die Gültigkeit von (10) für  $n = N$  nachweisen, die sich aus dem Liouvilleschen Satz ergibt. Der Liouvillesche Satz sagt aus, daß sich die Größe eines jeden im  $6N$ -dimensionalen Phasenraum mit den Systemen bewegten Volumens zeitlich nicht ändert. Das Integral der Funktion  $f_N$  über ein solches Volumen stellt nun die Wahrscheinlichkeit dar, daß sich ein System innerhalb dieses Volumens befindet. Da sich das Volumen mit den Systemen bewegt, findet kein Aus- oder Einstromen von Systemen

bezüglich des Volumens statt, und diese Wahrscheinlichkeit muß daher auch konstant sein. Dann folgt aber aus der Konstanz der Größe des Volumens, daß die Funktion  $f_N$  sich selbst entlang der Bahn eines Systems zeitlich nicht ändern darf. Das bedeutet:

$$f_N[\mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_N, t] = f_N[\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{B}_1 dt, \mathfrak{R}_1 + \frac{1}{m} \mathfrak{R}(h_N; \dots, t, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1) dt, \dots, \mathfrak{R}_N + \mathfrak{B}_N dt, \mathfrak{R}_N + \frac{1}{m} \mathfrak{R}(h_N; \dots, t, \mathfrak{R}_N, \mathfrak{B}_N) dt, t + dt]. \quad (11)$$

Entwickeln wir nun die Gleichung (11) nach  $dt$  und nehmen wir an, daß

$$0 = \sum_k V_{\mathfrak{B}_k} \cdot \mathfrak{R}(h_N; \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_{k-1}, \mathfrak{R}_{k+1}, \dots, \mathfrak{R}_N, t, \mathfrak{R}_k, \mathfrak{B}_k), \quad (12)$$

so folgt aus (11) die Richtigkeit der Differentialgleichung (10) für  $n = N$ .

Nachdem Gl. (10) für  $n = N$  bewiesen ist, folgt ihre Gültigkeit für alle  $n$  durch einen Schluß von  $n$  auf  $n - 1$ . Zu diesem Zweck integrieren wir Gl. (10) über  $\mathfrak{R}_n$  und  $\mathfrak{B}_n$ . Die Summenglieder in (10) mit  $k = n$  lassen sich in Oberflächenintegrale im Orts- bzw. Geschwindigkeitsraum umwandeln und verschwinden. Alle übrigen Integrationen werden mit Hilfe der Gl. (3) und (9) ausgeführt, und wir erhalten nach der Integration und nach Wegstreichen des allen Gliedern gemeinsamen Faktors  $(N - n + 1)$  die Gl. (10) mit  $(n - 1)$  statt  $n$ . Da Gl. (10) für  $n = N$  bereits bewiesen ist, folgt damit die Gültigkeit für beliebige  $n$ .

#### b) Die Bedeutung der statistischen Grundgleichungen

Das Gleichungssystem (10) liefert die Grundlagen, um das mittlere Verhalten von unendlich vielen Systemen, die aus  $N$  gleichen, kugelsymmetrischen Teilchen bestehen, zu berechnen. Berücksichtigt man die Tatsache, daß jedes einzelne System auch äußeren Störungen unterliegt, so wird man erwarten können, daß ein einzelnes System sich im Mittel ähnlich verhält wie das Mittel aus unendlich vielen Systemen. Man wird daher brauchbare Resultate erwarten können, wenn man das Verhalten eines einzelnen Systems mit Hilfe der Gl. (10) berechnet.

Im Rahmen der klassischen Physik ist das Verhalten eines jeden Systems bei bekannten Anfangsbedingungen exakt vorher bestimmbar. Wenn man nach einer statistischen Beschreibung des Systems sucht, so geschieht das zum Teil deshalb, weil die vollständige Beschreibung eines  $N$ -Teilchen-Systems viel zu kompliziert wird. Es ist daher naheliegend, auch den augenblicklichen Zustand eines einzelnen Systems schon statistisch zu beschreiben. Eine solche Beschreibung läßt sich auch durchführen, und in der bereits angeführten Veröffentlichung des Verfassers<sup>1)</sup> wurde auch auf dieser Beschreibung eine Statistik aufgebaut, die dort den Namen „Statistik des einzelnen Systems“ trägt. Im Gegensatz dazu wurde das mittlere Verhalten unendlich vieler Systeme als „Statistik vieler Systeme“ bezeichnet.

Die „Statistik des einzelnen Systems“ und die „Statistik vieler Systeme“ stellen daher zwei vollkommen verschiedene Möglichkeiten dar, das Verhalten von Systemen der klassischen Physik statistisch zu beschreiben. Von besonderem Interesse ist nun, daß auch die „Statistik des einzelnen Systems“ zu einem Gleichungssystem führt, das mit den Gl. (10) mathematisch äquivalent ist. Es erübrigt sich daher, im Einzelfall zu sagen, ob eine Aussage der einen oder der anderen Statistik entstammt.

## III. Die Maxwell-Boltzmannsche Stoßgleichung

## a) Herleitung der Stoßgleichung

Bekanntlich bildet die Maxwell-Boltzmannsche Stoßgleichung eine Grundlage der gewöhnlichen Gastheorie für den Fall einfacher Stöße. Wir wollen nun zeigen, daß sie auch aus Gl. (10) leicht hergeleitet werden kann.

Für  $n = 1$  folgt aus (10)<sup>3)</sup> (mit  $f_1 = f_1(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t)$ ):

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} f_1 + \mathcal{B} \cdot \nabla_{\mathcal{R}} f_1 + \frac{1}{m} \mathcal{R}_0 \cdot \nabla_{\mathcal{B}} f_1 + \frac{1}{m} \nabla_{\mathcal{B}} \cdot [f_1 \int h_1(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t, \mathcal{R}', \mathcal{B}') k(|\mathcal{R} - \mathcal{R}'|) (\mathcal{R} - \mathcal{R}') d\mathcal{R}' d\mathcal{B}'] \quad (13)$$

Um den Fall einfacher Stöße zu beschreiben, nehmen wir an, daß die Kraft  $k(|\mathcal{R} - \mathcal{R}'|) (\mathcal{R} - \mathcal{R}')$  nur für  $|\mathcal{R} - \mathcal{R}'| < r_0$  von Null verschieden ist, wobei  $r_0$  des Radius einer als sehr klein vorausgesetzten Wirkungssphäre ist. Die Teilchendichte sei so gering, daß wir alle Fälle vernachlässigen können, in denen sich in der Wirkungssphäre eines Teilchens mehr als ein anderes Teilchen befindet. Unter diesen Voraussetzungen vereinfacht sich die Kraft  $\mathcal{R}(h_2; \dots)$  zu

$$\mathcal{R}(h_2; \mathcal{R}, \mathcal{B}, t, \mathcal{R}', \mathcal{B}') = \mathcal{R}_0(\mathcal{R}', \mathcal{B}', t) + k(|\mathcal{R}' - \mathcal{R}|) (\mathcal{R}' - \mathcal{R}),$$

und damit geht (10) für  $n = 2$  in die Form über (mit  $f_2 = f_2(\mathcal{R}, \mathcal{B}, \mathcal{R}', \mathcal{B}', t)$ ):

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} f_2 + \mathcal{B} \cdot \nabla_{\mathcal{R}} f_2 + \frac{1}{m} [\mathcal{R}_0(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t) + k(|\mathcal{R} - \mathcal{R}'|) (\mathcal{R} - \mathcal{R}')] \cdot \nabla_{\mathcal{B}} f_2 + \mathcal{B}' \cdot \nabla_{\mathcal{R}'} f_2 + \frac{1}{m} [\mathcal{R}_0(\mathcal{R}', \mathcal{B}', t) + k(|\mathcal{R}' - \mathcal{R}|) (\mathcal{R}' - \mathcal{R})] \cdot \nabla_{\mathcal{B}'} f_2 \quad (14)$$

Diese Gleichung integrieren wir nun bezüglich  $\mathcal{R}'$  über die Wirkungssphäre  $|\mathcal{R}' - \mathcal{R}| < r_0$  und über den gesamten  $\mathcal{B}'$ -Raum. Der letzte Summand ergibt dabei ein Oberflächenintegral im  $\mathcal{B}'$ -Raum und verschwindet. Bei den übrigen Integrationen erhalten wir:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} [f_1 \int_{|\mathcal{R}' - \mathcal{R}| < r_0} h_1 d\mathcal{R}' d\mathcal{B}'] + \mathcal{B} \cdot \int_{|\mathcal{R}' - \mathcal{R}| < r_0} \nabla_{\mathcal{R}} f_1 h_1 d\mathcal{R}' d\mathcal{B}' + \frac{1}{m} \mathcal{R}_0 \cdot \nabla_{\mathcal{B}} [f_1 \int_{|\mathcal{R}' - \mathcal{R}| < r_0} h_1 d\mathcal{R}' d\mathcal{B}'] + \frac{1}{m} \nabla_{\mathcal{B}} \cdot [f_1(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t) h_1(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t, \mathcal{R}', \mathcal{B}') k(|\mathcal{R} - \mathcal{R}'|) (\mathcal{R} - \mathcal{R}') d\mathcal{R}' d\mathcal{B}'] + \int d\mathcal{B}' \oint_{|\mathcal{R}' - \mathcal{R}| = r_0} d\omega_{\mathcal{R}'} \cdot \mathcal{B}' f_2 \quad (15)$$

Bei dem vierten Summanden in (15) darf das Integral über den gesamten  $(\mathcal{R}', \mathcal{B}')$ -Raum erstreckt werden, da die Wechselwirkungskraft außerhalb der Wirkungssphäre verschwindet. Bei dem fünften Summanden erstreckt sich die Integration über den gesamten  $\mathcal{B}'$ -Raum und die Oberfläche der Wirkungssphäre eines an der Stelle  $\mathcal{R}$  befindlichen Teilchens. Zieht man in dem zweiten Summanden den Gradienten vor das Integralzeichen, so erhält man unter Be-

<sup>3)</sup> Jetzt und während der folgenden Rechnungen werden wir voraussetzen, daß  $\nabla_{\mathcal{B}} \cdot \mathcal{R}_0(\mathcal{R}, \mathcal{B}, t) = 0$ .

rücksichtigung der Tatsache, daß die Variable  $\mathfrak{R}$  auch in der Integrationsgrenze vorkommt:

$$\mathfrak{S} \cdot \int_{|\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}| < r_0} V_{\mathfrak{R}} f_2 d\mathfrak{R}' d\mathfrak{S}' = \mathfrak{S} \cdot V_{\mathfrak{R}} [f_1 \int_{|\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}| < r_0} h_1 d\mathfrak{R}' d\mathfrak{S}'] - \mathfrak{S} \cdot \int_{|\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}| = r_0} \oint d\omega_{\mathfrak{R}'} f_2. \quad (16)$$

(Die Richtigkeit von Gl. (16) erkennt man leicht, wenn man von den Koordinaten  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}')$  zu einem neuen Koordinatensystem  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}' - \mathfrak{R})$  übergeht.) In den Gl. (15) und (16) gibt die Größe

$$f_1 \int_{|\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}| < r_0} h_1 d\mathfrak{R}' d\mathfrak{S}' \quad (17)$$

die Dichte der in einen Stoßprozeß verwickelten Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  an. Wegen der Kürze der Wechselwirkungszeit wird diese Größe in der Maxwell-Boltzmannschen Theorie vernachlässigt. Damit erhalten wir aus (13), (15) und (16):

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1 + \mathfrak{S} \cdot V_{\mathfrak{R}} f_1 + \frac{1}{m} \mathfrak{R}_0 \cdot V_{\mathfrak{S}} f_1 = \int d\mathfrak{S}' \oint_{|\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}| = r_0} d\omega_{\mathfrak{R}'} \cdot (\mathfrak{S}' - \mathfrak{S}) f_2. \quad (18)$$

Es bleibt nun noch nachzuweisen, daß die rechte Seite von (18) zum Stoßintegral der Maxwell-Boltzmannschen Stoßgleichung führt.

Zu diesem Zweck zerlegen wir das Integral auf der rechten Seite von (18) in zwei Teile, je nachdem ob  $(\mathfrak{S}' - \mathfrak{S}) \cdot d\omega_{\mathfrak{R}'}$ , größer oder kleiner als Null ist. Der Anteil mit  $(\mathfrak{S}' - \mathfrak{S}) \cdot d\omega_{\mathfrak{R}'} < 0$ , den wir mit  $\mathfrak{I}_1$  bezeichnen, beschreibt die Fälle, in denen ein Stoßprozeß beginnt, in den ein Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$  verwickelt ist. Er gibt also den Verlust durch Stoßprozesse an. Zu Beginn des Stoßprozesses ersetzen wir die Funktion  $f_2(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, \mathfrak{R}', \mathfrak{S}', t)$  durch  $f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) \cdot f_1(\mathfrak{R}', \mathfrak{S}', t)$  und erhalten:

$$\mathfrak{I}_1 = \int d\mathfrak{S}' \oint_{\substack{|\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}| = r_0 \\ (\mathfrak{S}' - \mathfrak{S}) \cdot d\omega_{\mathfrak{R}'} < 0}} d\omega_{\mathfrak{R}'} \cdot (\mathfrak{S}' - \mathfrak{S}) f_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, t) f_1(\mathfrak{R}', \mathfrak{S}', t). \quad (19)$$

Den Anteil von (18) mit  $(\mathfrak{S}' - \mathfrak{S}) \cdot d\omega_{\mathfrak{R}'} > 0$  wollen wir mit  $\mathfrak{I}_2$  bezeichnen. Er bedeutet Austritt von Teilchen aus der Wirkungssphäre von anderen Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$ , d. h. das Ende von Stoßprozessen. Am Anfang dieser Stoßprozesse können wir die Funktion  $f_2$  durch ein Produkt zweier Funktionen  $f_1$  ersetzen. Deshalb benutzen wir den Liouvelleschen Satz — in unserem Falle Gl. (14) —, nach dem sich  $f_2$  entlang der Bahn eines Stoßprozesses im  $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, \mathfrak{R}', \mathfrak{S}')$ -Raum nicht ändert und ersetzen in  $\mathfrak{I}_2$  die Funktion  $f_2$  durch ein Produkt  $f_1' f_1''$ . Dabei sollen  $f_1'$  und  $f_1''$  die Funktionen  $f_1$  bedeuten, die als Argument die Koordinaten zu Anfang des Stoßprozesses haben. Auf die genaue Angabe von  $f_1'$  und  $f_1''$  wollen wir hier verzichten. Wir erhalten für  $\mathfrak{I}_2$ :

$$\mathfrak{I}_2 = \int d\mathfrak{S}' \oint_{\substack{|\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}| = r_0 \\ (\mathfrak{S}' - \mathfrak{S}) \cdot d\omega_{\mathfrak{R}'} > 0}} d\omega_{\mathfrak{R}'} \cdot (\mathfrak{S}' - \mathfrak{S}) f_1' f_1''. \quad (20)$$

Einsetzen von (19) und (20) in (18) liefert die Maxwell-Boltzmannsche Stoßgleichung.



b) Die Verteilungsfunktion im Innern einer Wirkungssphäre

Bekanntlich folgt aus der Maxwell-Boltzmannschen Stoßgleichung im Gleichgewichtsfall bei Abwesenheit eines äußeren Feldes die Verteilungsfunktion:

$$f_1 = c \cdot e^{-\frac{m \mathfrak{S}^2}{2kT}} \quad (21)$$

Mit Hilfe des Liouvilleschen Satzes — Gl. (14) — läßt sich damit auch leicht die Verteilungsfunktion im Inneren einer Wirkungssphäre ausrechnen. Zu Beginn des Stoßprozesses seien die Geschwindigkeiten  $\mathfrak{S}_1$  und  $\mathfrak{S}_2$ . Ersetzen wir  $f_2(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2, t)$  durch  $f_1(\mathfrak{S}_1) \cdot f_1(\mathfrak{S}_2)$ , so folgt nach (21) für den Beginn des Stoßprozesses:

$$f_2 = c^2 \cdot e^{-\frac{m}{2kT} (\mathfrak{S}_1^2 + \mathfrak{S}_2^2)} \quad (22)$$

Sind  $\mathfrak{S}$  und  $\mathfrak{S}'$  die Geschwindigkeiten während des Stoßprozesses, so gilt während des Stoßprozesses nach dem Liouvilleschen Satz und da zu Beginn (22) gilt

$$h_1(\mathfrak{R}', \mathfrak{S}', t, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}) = c \cdot e^{-\frac{m}{2kT} (\mathfrak{S}_1^2 + \mathfrak{S}_2^2 - \mathfrak{S}^2)} \quad (23)$$

Nach dem Energiesatz ist aber

$$\frac{m}{2} (\mathfrak{S}'^2 + \mathfrak{S}^2) + \varphi(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'|) = \frac{m}{2} (\mathfrak{S}_1^2 + \mathfrak{S}_2^2),$$

wobei  $\varphi$  wieder die potentielle Energie eines Teilchens im Felde des andern ist. Jetzt folgt aus (23):

$$h_1(\mathfrak{R}', \mathfrak{S}', t, \mathfrak{R}, \mathfrak{S}) = c \cdot e^{-\frac{1}{2kT} \left[ \frac{m}{2} \mathfrak{S}^2 + \varphi(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'|) \right]} \quad (24)$$

Gl. (24) liefert für den Gleichgewichtsfall die Verteilungsfunktion im Innern der Wirkungssphäre eines Teilchens.

IV. Integration im stationären Fall

In Teil III hatten wir eine Integration für den Fall durchgeführt, daß wir mit einfachen Stößen rechnen dürfen. Wir kamen dabei zur Maxwell-Boltzmannschen Stoßgleichung, und diese liefert bei Abwesenheit eines äußeren Feldes im Gleichgewicht die Geschwindigkeitsverteilung (21). Mit dieser Geschwindigkeitsverteilung war es uns dann möglich, in Gl. (24) die Funktion  $h_1$  anzugeben.

In diesem Teil wollen wir nun auch die Funktionen  $f_1$  und  $h_1$  berechnen. Dabei wollen wir aber die Voraussetzung der einfachen Stöße fallen lassen. Ausgehen werden wir von Gl. (10) für  $n = 2$ , und es erhebt sich dann die Frage, wie wir die in der Kraft  $\mathfrak{K}(h_2; \dots)$  auftretende Funktion  $h_2$  angenähert ausdrücken wollen. Die Kraft  $\mathfrak{K}(h_2; \mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1, t, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2)$  gibt die mittlere Kraft auf ein Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2)$  an, wenn sich gleichzeitig an der Stelle  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1)$  ein weiteres Teilchen befindet. In unserer Annäherung werden wir zweierlei berücksichtigen: Wir werden benutzen, daß sich an der Stelle  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1)$  ein Teilchen befindet, und wir werden benutzen, daß die Verteilung durch die Anwesenheit des Teilchens an der Stelle  $(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{S}_1)$  gestört ist. Vernachlässigen werden wir die Störung der Verteilung durch das Teilchen an der Stelle  $(\mathfrak{R}_2, \mathfrak{S}_2)$ .

Rechnen wir ohne äußeres Feld, so haben wir daher als Annäherung zu setzen:

$$\mathfrak{R}(h_2; \mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, t, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{B}_2) = k(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|) (|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1| + \int h_1(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, t, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}_2) k(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}|) (|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}|) d\mathfrak{R} d\mathfrak{B}). \quad (25)$$

Im folgenden werden wir den Gleichgewichtszustand voraussetzen. Dann ist

$$f_1 = f_1(\mathfrak{B}_2), \quad (26)$$

da ohne äußeres Feld die Funktion  $f_1$  im Gleichgewicht weder vom Ort noch von der Richtung der Geschwindigkeit abhängt. In Gl. (24) erhielten wir als Ergebnis, daß in der Geschwindigkeitsabhängigkeit die Geschwindigkeit  $\mathfrak{B}'$  des herausgegriffenen Teilchens nicht auftritt. Nehmen wir an, daß eine derartige Voraussetzung auch jetzt für  $h_1$  erlaubt ist, so läßt sich  $h_1$  jedenfalls schreiben:

$$h_1(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, t, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{B}_2) = f_1(\mathfrak{B}_2) \cdot H(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_2|),$$

und daraus folgt:

$$f_2(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{B}_2, t) = f_1(\mathfrak{B}_2) \cdot f_1(\mathfrak{B}_2) \cdot H(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_2|).$$

Die Vertauschbarkeit der Indexpaare in  $f_2$  liefert dann aber:

$$H(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_2|) = H(|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2, \mathfrak{B}_1|).$$

Da  $\mathfrak{B}_1$  und  $\mathfrak{B}_2$  unabhängige Variable sind, kann  $H$  von diesen nicht abhängen, und weil auch keine Richtung bevorzugt ist, muß  $H$  die Form haben:

$$H = H(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|).$$

Daher ist:

$$h_1(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, t, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{B}_2) = f_1(\mathfrak{B}_2) \cdot H(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|) \quad (27)$$

$$f_2(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{B}_1, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{B}_2, t) = f_1(\mathfrak{B}_2) \cdot f_1(\mathfrak{B}_2) \cdot H(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|). \quad (28)$$

Wir führen nun noch die mittlere Teilchenzahl pro Volumeneinheit  $n_0$  ein durch:

$$n_0 = \int f_1(\mathfrak{B}_2) d\mathfrak{B}_2. \quad (29)$$

Berücksichtigen wir nun, daß aus Symmetriegründen gilt:

$$\begin{aligned} \int H(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_2|) k(|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}|) (|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}|) d\mathfrak{R} \\ = - \int H(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1|) k(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}|) (|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}|) d\mathfrak{R}, \end{aligned}$$

so folgt aus Gl. (10) für  $n = 2$  durch Einsetzen von (25), (27), (28) und (29) und nach Division durch  $f_2$ :

$$\begin{aligned} 0 = \frac{1}{|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|} (\mathfrak{B}_2 - \mathfrak{B}_1) \cdot (\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1) \frac{d \ln H(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|)}{d |\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|} \\ + \frac{2}{m} [-k(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|) (\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1) + n_0 \int H(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_2|) k(|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}|) (|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}|) d\mathfrak{R}] \\ \cdot \left[ \mathfrak{B}_1 \frac{d \ln f_1(\mathfrak{B}_1^2)}{d(\mathfrak{B}_1^2)} - \mathfrak{B}_2 \frac{d \ln f_1(\mathfrak{B}_2^2)}{d(\mathfrak{B}_2^2)} \right]. \end{aligned} \quad (30)$$

Setzen wir nun in (30)  $\mathfrak{B}_2 = 0$  und berücksichtigen wir, daß die Gleichung dann noch für beliebig gerichtete  $\mathfrak{B}_1$  erfüllt sein muß, so folgt:

$$\begin{aligned} 0 = - \frac{\mathfrak{B}_2 - \mathfrak{B}_1}{|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|} \cdot \frac{d \ln H(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|)}{d |\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|} \\ + \frac{2}{m} [-k(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|) (\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1) + n_0 \int H(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_2|) k(|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}|) (|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}|) d\mathfrak{R}] \\ \cdot \frac{d \ln f_1(\mathfrak{B}_1^2)}{d(\mathfrak{B}_1^2)}. \end{aligned} \quad (31)$$

Aus (31) erhalten wir sofort:

$$\frac{d \ln f_1(\mathfrak{R}^2)}{d(\mathfrak{R}^2)} = \text{const},$$

oder mit

$$\text{const} = -\frac{m}{2kT}$$

$$f_1(\mathfrak{R}^2) = c \cdot e^{-\frac{m \mathfrak{R}^2}{2kT}}. \quad (32)$$

In (32) ist  $k$  die Boltzmannsche Konstante. Eine Verwechslung mit der Kraft  $k$  ist wohl nicht zu befürchten. Einsetzen von (7) und (32) in (31) und Vertauschen der Indices in dem Integral — dabei tritt ein Vorzeichenwechsel ein — führt zu der Beziehung:

$$0 = \nabla_{\mathfrak{R}_2} \left\{ \ln H(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|) + \frac{1}{kT} [\varphi(\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1) + n_0 \int H(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1|) \varphi(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}|) d\mathfrak{R}] \right\}.$$

Die geschweifte Klammer ist also von  $(\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1)$  unabhängig. Da sie für große  $|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|$  verschwinden muß, gilt allgemein:

$$0 = \ln H(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|) + \frac{1}{kT} [\varphi(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|) + n_0 \int H(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1|) \varphi(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}|) d\mathfrak{R}]. \quad (33)$$

Gl. (33) ist eine Integralgleichung zur Bestimmung der Funktion  $H$ . Die Teilchendichte  $n_0$  tritt als Eigenwert auf. Setzen wir (32) und (33) in (27) ein, so erhalten wir die Funktion  $h_1$ :

$$h_1(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{R}_2) = c \cdot e^{-\frac{1}{kT} \left[ \frac{m}{2} \mathfrak{R}_1^2 + \varphi(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|) + n_0 \int H(|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1|) \varphi(|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}|) d\mathfrak{R} \right]}. \quad (34)$$

Gl. (34) können wir nun noch mit der aus der Maxwell-Boltzmannschen Stoßgleichung abgeleiteten Gl. (24) vergleichen. Die beiden Ausdrücke unterscheiden sich inhaltlich nur durch das Integral in Gl. (34). Dieses Integral ist für den Fall einfacher Stöße gegenüber  $\varphi$  zu vernachlässigen, und es stellt in unserer Näherung den Anteil aller übrigen Teilchen zur potentiellen Energie an der Stelle  $\mathfrak{R}_2$  dar, wenn bekannt ist, daß sich an der Stelle  $\mathfrak{R}_1$  bereits ein Teilchen befindet.

### Zusammenfassung

Es war der Zweck dieser Arbeit, zwei einfache Anwendungen der allgemeinen dynamischen Grundgleichungen der Statistik klassischer Systeme ausgleichen, kugelsymmetrischen Teilchen anzugeben. Zunächst wurde allerdings mit Hilfe des Liouvilleschen Satzes ein Beweis dieser Grundgleichungen geliefert, und es wurden die benutzten Verteilungsfunktionen definiert.

Die Grundgleichungen bestehen aus einem System von partiellen Differentialgleichungen. Nach dem hier geführten Beweis ist durch die Grundgleichungen das mittlere Verhalten von unendlich vielen Systemen festgelegt. Es ist nun von besonderem Interesse, daß, wie an anderer Stelle gezeigt wurde<sup>1)</sup>, auch das mittlere Verhalten eines einzelnen Systems durch mathematisch gleichwertige Differentialgleichungen zu beschreiben ist. Damit wird der Gültigkeitsbereich der Gleichungen wesentlich erweitert.

Als erste Anwendung wurde gezeigt, wie man von den Grundgleichungen zur Maxwell-Boltzmannschen Stoßgleichung kommt. Es war hierzu im wesentlichen notwendig, die Voraussetzung einfacher Stöße konsequent zu benutzen. Die Geschwindigkeitsverteilung und Teilchendichte innerhalb einer Wirkungssphäre ergaben sich für den Gleichgewichtsfall aus einer einfachen Rechnung.

Als zweite Anwendung wurde der Gleichgewichtszustand bei Abwesenheit eines äußeren Feldes ohne die Voraussetzung einfacher Stöße behandelt. Es ergab sich Maxwell-Verteilung für die Geschwindigkeiten und eine barometrische Höhenformel für die Teilchendichte in der Umgebung eines Teilchens. Außer dem durch dieses Teilchen verursachten Potential enthielt die barometrische Höhenformel noch ein Zusatzpotential, das den Einfluß des gesamten Systems in der benutzten Näherung darstellte.

Für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. F. Sauter ganz besonders danken.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1956.

---

#### Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70;  
für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Thomaskirchhof 20,  
Ruf 21 005. Z. Z. gilt Anzeigenpreislste Nr. 4. Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1,  
Salomonstraße 18B, Fernruf: 63 105, 63 781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1264  
des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik  
Printed in Germany Druck: Paul Dähnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 215/56

**PRESSLER**



**PHOTOZELLEN**

DEUTSCHE GLIMMLAMPEN-GES. PRESSLER  
LEIPZIG C1. BERLINER STR. 69

## Das Weltall

von W. A. AMBARZUMJAN

Ins Deutsche übertragen

von F. BARTELS, Wernigerode

Bildet Heft 3: „Große Sowjet-Enzyklopädie, Reihe: Mathematik, Physik, Astronomie.“

32 Seiten mit 8 Abbildungen auf 4 Tafeln.  
1954. DIN A 5. DM —.90

JOHANN AMBROSIOUS BARTH/VERLAG/LEIPZIG

## Elektronenoptische Bildwandler und Röntgenbildverstärker

Von Dr. FRIEDRICH ECKART

Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin

VIII, 166 Seiten mit 167 Abbildungen im Text. 1956. Gr. 8°.

DM 23.70, Ln. DM 25.20

Mit den elektronenoptischen Bildwandlern und Röntgenbildverstärkern stehen heute technische Geräte zur Verfügung, die in Forschung, Technik und Medizin in steigendem Umfange Anwendung finden. Sie erweitern gewissermaßen die Farbempfindlichkeit des Auges vom nahen Ultraviolett bis zum nahen Ultrarot. Bei den heute gegebenen technischen Möglichkeiten ist gleichzeitig auch eine Bildverstärkung erzielbar, so daß sich mit dem Röntgenbildverstärker neue Anwendungsgebiete der Röntgenkinematographie und der Röntgendiagnostik eröffnen. Die vorliegende Monographie gibt eine zusammenfassende Darstellung über die Grundlagen, technischen Möglichkeiten und Anwendungsgebiete des Bildwandlers und Bildverstärkers und wird dazu beitragen, die weitere technische Entwicklung anzuregen, um den Einsatz dieser elektronenoptischen Geräte in Forschung, Technik und Medizin zu fördern.

## Höhere Mathematik für den Praktiker

Von Prof. Dr. G. JOOS, München, und Prof. Dr. TH. KALUZA †, Göttingen

8., verbesserte Auflage

XII, 399 Seiten mit 97 Abb. im Text. 1956. Gr. 8°. DM 21.60, Leinen DM 23.10

Die Technik: Ohne sich in Einzelheiten zu verlieren, wird in neun Abschnitten der umfangreiche Stoff behandelt. Bewußt wurde auf streng logische Begründung verzichtet, weil man den Zweck des Buches, dem Praktiker die Lösung einer gestellten Aufgabe zu ermöglichen, der Darstellung mathematischer Beweise, die in jedem Falle gelten, vorzog. Daraus ergibt sich die Anordnung des Stoffes. Das Buch ermöglicht dem Leser, das Bearbeitete an Aufgaben zu erproben; denn fast jeder Abschnitt schließt mit einer Anzahl von Aufgaben, deren Lösungen am Schluß des Buches gebracht werden, bisweilen unter Anführung des Lösungsweges. Viele Beispiele aus der Praxis fördern das Verständnis. Das Buch ist auch als Nachschlagewerk geeignet. Sieben Auflagen innerhalb 16 Jahren für ein Mathematikbuch beweisen, daß die Verfasser mit diesem Werk das Richtige gebracht haben.

W. Richter

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

## Größengleichungen, Einheiten und Dimensionen

Von Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. JULIUS WALLOT  
Technische Hochschule Karlsruhe

2., verbesserte Auflage.

XII, 220 Seiten. 1957. Gr. 8°. DM 14.70, Ganzleinen DM 16.35

„Zeitschrift für Naturforschung“: „Das Buch ist nicht nur ein sicherer, sondern auch ein angenehmer Wegweiser durch das behandelte, oft als trocken verschrieene Gebiet, denn es ist überaus anregend und ohne Aufwand an mathematischen Methoden geschrieben. Es beendet zudem in überzeugender Weise den Meinungsstreit über so viele Fragen, daß es aller Wahrscheinlichkeit nach auf lange Zeit hinaus das grundlegende Werk auf seinem Gebiet sein wird.“

Johannes Fischer, Karlsruhe

Der Aufbau des Buches ist in der neuen Auflage in seinen Hauptzügen unverändert geblieben. Noch mehr als bei der 1. Auflage hat der Verfasser seine Aufmerksamkeit den Grundlagen der Größenrechnung zugewandt.

HORT-THOMA

## Die Differentialgleichungen der Technik und Physik

7. Auflage des Lehrbuches

„Die Differentialgleichungen des Ingenieurs“ von W. HORT

Neubearbeitet von Oberstudienleiter Dr. ALFRED THOMA, Fulda.

XI, 582 Seiten mit 343 Abb. im Text. 1956. Gr. 8°. DM 36.—, Ln. DM 38.—

„Zentralblatt für Mathematik und ihre Grenzgebiete“: „Der Verfasser hat mit viel Geschick und Umsicht die Fülle des den verschiedenen Gebieten der Technik und Physik entnommenen Stoffes zu einem Ganzen geformt, ohne dabei das Ziel aus den Augen zu verlieren, den Nutzen der Mathematik im Schaffen des Ingenieurs deutlich erkennbar zu machen. Da das Buch in erster Linie für Ingenieure und Physiker geschrieben ist, liegt bei der Darstellung der mathematischen Methoden die Betonung auf dem Handwerklichen. Die vorliegende Auflage des bewährten Werkes wird sich sicherlich in Ingenieurkreisen viele Freunde erwerben.“

W. Quade

## Operatorenrechnung

und Laplacesche Transformation nebst Anwendungen in Physik und Technik

Von Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. K. W. WAGNER†

2., verbesserte Auflage.

XVIII, 471 Seiten mit 126 Abb. i. Text und einem Porträt von Laplace.  
1950. Gr. 8°. Geb. DM 42.80

VDI-Zeitschrift: Der Verfasser führt in die ganze Theorie ein, indem er sehr wertvolle praktische Beispiele aus verschiedenen Disziplinen der Naturwissenschaft und Technik durchrechnet. Man lernt, die Verfahren zu handhaben, aus dem Gefühle heraus, daß sie die einzige Möglichkeit bieten, die Probleme anzugreifen. Das Studium des vorliegenden Werkes kann Naturwissenschaftlern, Technikern und Mathematikern wärmstens empfohlen werden.

U. Wegner

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG



